This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907055 9

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1864.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1864.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

91

EIN UND NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1864.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des ein und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite.
I.	Chemische Untersuchung der Thermen zu Landeck in der Grafschaft Glatz. Von Lothar Meyer, Privatdocent in Breslau	1
II.	Analysen chilenischer Mineralien	15
III.	Die Feuerbeständigkeit der Thone nach den Resultaten synthetischer Versuche, analytischer Untersuchungen und der Erfahrung in technischer wie mineralogischer Beziehung. Von Dr. Carl Bischof	19
IV.	Ueber das gelbe und weisse Hydrat der Wolframsäure. Von C. D. Braun	39
V.	Zur Geschichte der sauerstoffhaltigen Radicale. Von Dr. Eduard Lippmann	43
VI.	Notizen.	
	1. Thallium im Lepidolith und Glimmer	45
	2. Löwenzahnwurzel	46
	3. Analysen verschiedener Sorten gediegenen Kupfers	47
	4. Nachweis des Arsens im Kupfer	48
	5. Ueber das Vorkommen des Vanadins	49

Sei

6. Ueber die Fabrication des Chlors . . . .
7. Einwirkung von Chlorzink auf Seide . . .
8. Ueber Derivate des Heptylhydrürs (Oenanthylhydrürs) . . . . . .
9. Wirkung des Broms und der Bromwasserstoffsäure auf Essigäther . . . . . .
10. Freiwillige Zersetzung des Pyroxylins in Pektinsäure . . . . . .
11. Ueber die Chlormaleïnsäure . . . . . .
12. Ueber das Lösungsvermögen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron für viele in Wasser unlösliche Salze . . . . . .
13. Ueber Formamid . . . . . .
14. Ueber den Pickingerit . . . . . .
15. Einige Rubidiumverbindungen . . . . . .

Zweites Heft.

VII. Ueber die Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen

VIII. Ueber die anomalen Dampfdichten . . . . . .

IX. Ueber das Messen von hohen Temperaturen . . .

X. Ueber die zur Fruchtbildung des Weizens specifisch nothwendigen organischen Stoffe. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar . . . . . .

XI. Beitrag zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, sowie des Eisens, Mangans u. s. w. Von Moritz Mittenzwey in Zwickau . . . . .

XII. Untersuchungen über die Fäulniss . . . . . .

XIII. Essigsäure und fette Säuren bei der weinigen Gährung

XIV. Ueber die Bildung der Aether . . . . . .

XV. Ueber das amerikanische Erdöl . . . . . .

XVI. Ueber einen neuen Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte. Von W. Stein 1

XVII. Verhalten des Phosphorchlorids zu verschiedenen Substanzen 1

Seite.

XVIII. Vorläufige Mittheilung über eine neue Kobaltverbindung. Von Dr. C. D. Braun 107

XIX. Die Thompson'sche Trennungsmethode für Kobalt und Nickel. Von Clemens Winkler, Hüttenchemiker . 109

XX. Ueber die Spectra von Phosphor, Schwefel und Selen. Von Dr. E. Mulder 111

XXI. Ueber die Zusammensetzung des Lithionit. Von Prof. A. Kenngott in Zürich 114

XXII. Notizen.

1. Ueber den Einfluss des Glaubersalzes auf einige Factoren des Stoffwechsels 124
2. Ueber die Verarbeitung des Nauheimer Mutterlaugensalzes auf Cäsium. Von Prof. Böttger . . 126
3. Den Verkauf von Nauheimer Mutterlaugensalz betreffend 128
4. Zur Kenntniss des Glykokolls . . . . . —

Drittes Heft.

XXIII. Ueber eine neue Classe organischer Stickstoffverbindungen. Von Prof. Dr. A. Strecker . . . 129

XXIV. Beiträge zur Kenntniss des Piperidins Von Theodor Wertheim 146

XXV. Ueber das Pikrotoxin. Von Dr. Ludwig Barth . 155

XXVI. Ueber die blauen Farbstoffe, welche sich aus den Aminbasen des Cinchonins ableiten 161

XXVII. Ueber die Bildung von Phenylsäure und Benzoësäure aus Benzol 165

XXVIII. Ueber die Krystallform des gewässerten Brombaryums. Von G. Werther. 167

XXIX. Untersuchungen über die Platinmetalle. Von Wolc. Gibbs 171

XXX. Ueber Wasiumoxyd, ein neues Metalloxyd . . . 179

XXXI. Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei . . 183

Seite.

XXXII. Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen . . . 186

XXXIII. Notizen.

1. Ueber die Absorption der Gase durch Kohle . 188
2. Das Thalliumspectrum 190
3. Ueber das zweifach kohlensaure Ammoniak der Chinchainseln 190
4. Ueber das Cholesterin 192

Viertes Heft.

XXXIV. Ueber Siliciumlegirungen und Siliciumarsenmetalle. Von Dr. Clemens Winkler 193

XXXV. Die maasanalytische Bestimmung des Wassers in organischen Flüssigkeiten. Von Dr. Clemens Winkler 209

XXXVI. Ueber die Kobaltsäure. Von Dr. Clemens Winkler 213

XXXVII. Zur Kenntniss über die Zusammensetzung des Amphibols 221

XXXVIII. Analyse des Cerins von Bastnäs 223

XXXIX. Analysen einer rothen Kreide 224

XL. Ueber einige neue Verbindungen des Schwefelcyanquecksilbers mit anderen Rhodanmetallen . . 227

XLI. Chemisch-technische Mittheilungen aus dem technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums zu Zürich. Von Prof. Bolley . . 229

XLII. Ueber das verschiedene Verhalten einiger rother Pflanzenpigmente zur Schwammsubstanz und ein darauf gegründetes Verfahren, echten Rothwein von künstlich gefärbtem zu unterscheiden. Von Prof. Boettger 246

XLIII. Ueber Hydrastin 248

XLIV. Notizen.

1. Bestimmung des Schwefels und Phosphors im *Eisen* und Stahl 250

Seite.

2. Ueber die Reduction der Platindoppelverbindungen des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums auf nassem Wege 251
3. Analyse der Klausenquelle und der Constantinsquelle zu Gleichenburg in Steiermark . . 252
4. Resorcin 253
5. Reinigung der Oxalsäure . . . . . —
6. Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege . 254
7. Kommt Glykolsäure im Pflanzenreiche vor? . 255
8. Analyse eines Meteoriten . . . . . —
9. Verkauf von Chemikalien 256

Fünftes Heft.

XLV. Ueber das Conydrin. Von Prof. Theodor Wertheim 257

XLVI. Beiträge zur Kenntniss des Coniins. Von Prof. Theodor Wertheim 264

XLVII. Ueber das Nitrobenzil. Von N. Zinin . . . 272

XLVIII. Ueber die Aldehyde und Acetone oder Ketone. Von J. G. Gentele 280

XLIX. Kleinere Notizen. Von J. G. Gentele . . . 282

L. Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers. Von Prof. Dr. H. Ritthausen 296

LI. Notizen.

1. Ueber die Nichtexistenz des Wasium . . . 316
2. Kohlensaures Thalliumoxyd 317
3. Verbesserte Methode der Zinktitrirung . . 318
4. Ueber die Umbildung der Schlangenhaut in Zucker 319

Sechstes Heft.

Seite.

LII. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.
VII. Ueber Silicatanalysen. Von G. Werther . . 321
VIII. Krystallform des Jodbaryums. Von G. Werther 331
IX. Analysen von Pflanzenaschen. Von Hugo Zschiesche 332

LIII. Ueber die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze. Von Dr. Carl Pape in Göttingen 335

LIV. Ueber den Aedelforsit und Sphenoklas. Von Prof Dr. v. Kobell 344

LV. Zur Kenntniss der Kobaltsäure. Von Dr. Clemens Winkler 351

LVI. Ueber die Gewinnung des Cadmiums zu Engis in Belgien 359

LVII. Ueber die giftigen Eigenschaften des Thalliums. Von Lamy 366

LVIII. Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit des Thalliums. Von L. de la Rive 369

LIX. Ueber einige neue organische Verbindungen des Siliciums und über das Atomgewicht dieses Elements. Von C. Friedel und J. M. Crafts 371

LX. Ueber einige neue Verbindungen des Eisens und die Atomigkeit dieses Elements. Von A. Scheurer-Kestner 374

LXI. Notizen.
1. Neues Verfahren der Zuckergewinnung aus Runkelrüben 377
2. Ueber die Erkennung des Opiums oder des Morphins in Vergiftungsfällen 380
3. Einwirkung von Benzoylchlorür auf Indigblau und Isatin 382
4. Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren . . 383

Siebentes Heft.

Seite.

LXII. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.
X. Beiträge zur Kenntniss des Thalliums. Von G. Werther 385

LXIII. Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten. Von Rammelsberg . 396

LXIV. Ueber die natürlichen Verbindungen von Bleioxyd und Vanadinsäure. Von Rammelsberg 405

LXV. Hat die Kieselsäure die Zusammensetzung SiO_2 oder SiO_3? Von Th. Scheerer 415

LXVI. Notizen.
1. Kalte Versilberung des Glases 445
2. Verfahren, erloschene Schriftzüge auf Pergament etc. wieder sichtbar zu machen 446
3. Ueber die nichtzuckerige Harnruhr 447

Achtes Heft.

LXVII. Ueber den Arfvedsonit. Von Fr. v. Kobell . . 449

LXVIII. Analyse verschiedener gasförmiger und flüssiger vulcanischer Producte 451

LXIX. Ueber das Kieselfluorlithium. Von Franz Stolba in Prag 456

LXX. Untersuchungen über die Zuckerrübenpflanze. Von Dr. Robert Hoffmann in Prag 462

LXXI. Ueber einige Verbindungen und Substitutionsproducte des Acetons. Von Dr. E. Mulder in Delft.
I. Phosphorigsaurer Acetonbaryt 472
II. Verhalten des Acetons gegen einige Säuren . 474
III. Verhalten des Acetons zu gasförmigem Phosphorwasserstoff 475
IV. Brom und Aceton.
1. Einfach-Bromaceton, C_3H_5BrO . . . . —
2. Vierfach-Bromaceton . . . . . —

Seite.

3. Fünffach-Bromaceton, C_3HBr_5O . . . 476
4. Ueber die Identität von Bromoxaform und Fünffach-Bromaceton; nähere Angabe der Eigenschaften des Fünffach-Bromacetons . 477
V. Umsetzung von Aceton in Oxalsäure . . . 479
VI. Acetonroth 480

LXXII. Notizen über einige Nicotinverbindungen. Von Th. Wertheim 481

LXXIII. Ueber die Constitution organischer Verbindungen und Entstehung homologer Körper. Von Dr. Friedrich Rochleder 487

LXXIV. Gasometrische Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern. Von Lothar Meyer 496

LXXV. Notizen.

1. Alunit vom Mont Dore (Puy-de-Dôme) . . . 501
2. Aluminium und Aluminiumbronze 502
3. Ueber das Menthol . . . . . —
4. Rufimorinsäure 505
5. Ueber das Vorkommen von Capronsäure in den Blüthen von Satyrium hircinum 507
6. Wolframsaure Salze und Aequivalent des Wolframs —
7. Den Verkauf von Nauheimer Mutterlaugensalz betreffend 508

I.

Chemische Untersuchung der Thermen zu Landeck in der Grafschaft Glatz.

Von

Lothar Meyer, Privatdocent in Breslau.

Im Auftrage der Brunnendirection des schlesischen Bades Landeck habe ich die vier hauptsächlichsten der dortigen Quellen, die Georgen-, Marien-, Wiesen- und Mariannenquelle, im Anfange vorigen Jahres analysirt. Das Folgende enthält die durch diese Untersuchung gewonnenen Resultate*).

Die vier genannten Quellen sind sich in fast allen Beziehungen einander ausserordentlich ähnlich. Ihr Wasser ist klar und farblos, weich und warm. Es riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff. Dieser Geruch und Geschmack verschwindet sehr bald beim Stehen an der Luft.

Die Temperatur des Wassers konnte zur Zeit meiner Anwesenheit in Landeck nicht genau gemessen werden, da das Wasser durch die Berührung mit der damaligen kalten Winterluft sehr merklich abgekühlt wurde. Die Temperaturbestimmungen sind daher später, als die Temperatur der Luft der der Quellen sehr nahe kam, von Herrn Sanitätsrath Dr. Langner zu Landeck mit einem Thermometer

*) Dieselben sind für das ärztliche Publikum bereits vom Herrn Sanitätsrath Dr. Langner, Mitgliede der Badedirection, veröffentlicht worden. (Chemische Analyse der Heilquellen zu Bad Landeck. Breslau, A. Gosohorsky's Buchhandlung. 1863.)

ausgeführt worden, das ich zuvor mit einem calibrirten und corrigirten Thermometer verglichen hatte. Dieselben ergaben an zwei verschiedenen Tagen des August:

	Temp. der Quelle.	Temp. der Luft.
Georgenquelle	29° C.	25° und 27,5° C.
Marienquelle	28,5° C.	25° „ 23° „
Wiesenquelle	27° C.	22,5° „ 20° „
Mariannenquelle	20° C.	22,5° „ 20° „

Das frisch geschöpfte Wasser aller vier Quellen reagirt alkalisch. Eine bis zur violetten Färbung durch Schwefelsäure abgestumpfte Lakmustinctur wird durch das Wasser wieder deutlich gebläut.

Das specifische Gewicht des Wassers ist von dem des destillirten Wassers so wenig verschieden, dass die Abweichung kaum ausserhalb der Fehlergrenzen liegt, denen eine Bestimmung mit dem Piknometer unterworfen ist. Gefunden wurde als Mittelwerth mehrerer Bestimmungen die

Dichte = 1,00002,

bezogen auf destillirtes Wasser von derselben Temperatur als Einheit.

Gase. Alle vier Quellen führen frei aufsteigendes Gas, das aus reinem Stickgas besteht. Es enthält weder durch Kali absorbirbare noch brennbare Gase, noch auch Sauerstoff*).

Die absorbirten, sowie die chemisch gebundenen Gase wurden nach einer Methode bestimmt, die ich, als auf Mineralwässer bisher nicht angewandt, in der Zeitschrift für analytische Chemie von R. Fresenius**) beschrieben habe. Dieselbe beruht auf der Anwendung der Toricelli'schen Lehre zur Gewinnung der Gase.

Abgesehen vom Schwefelwasserstoff, der durch dieses Verfahren nicht bestimmt werden kann, wurden im Mittel aus je zwei, bei der Wiesenquelle in einer Bestimmung gefunden, berechnet auf 1 Liter Wasser, 0° und 760 Mm. Druck:

---

*) Dasselbe Resultat erhielt, nach gefälliger Privatmittheilung, bei einer früheren Untersuchung, Prof. H. Landolt, jetzt in Bonn.

**) Jahrgang 1863, Heft 3.

	Stickstoff.	Kohlensäure.	
Georgenquelle	18,85 C.C.	18,23 C.C.	= 0,0358 Grm.
Marienquelle	17,94 „	17,60 „	= 0,0346 „
Wiesenquelle	19,61 „	17,85 „	= 0,0351 „
Mariannenquelle	19,34 „	19,23 „	= 0,0378 „

Der Gehalt an Stickgas ist erheblich grösser als in Wasser derselben Temperatur, das mit atmosphärischer Luft, beim Normaldruck derselben, gesättigt worden, ja selbst noch bedeutend grösser als in Wasser, das bei der niederen Temperatur von 4° C. mit der Luft bis zur Sättigung in Berührung gewesen. Nach Bunsen's Versuchen nimmt Wasser von 23,7° C. aus der Atmosphäre auf je 1 Liter 11 C.C., und Wasser von 4° 14,5 C.C. Stickstoff auf. Es enthalten folglich die Landecker Quellen weit mehr Stickgas, als selbst das von der Oberfläche der Erde her einsickernde Tagewasser mitbringt, sie müssen daher im Erdinnern irgendwo mit gasförmigem Stickstoff unter grösserem als Atmosphärendruck in Berührung kommen. Beim Austritt der Quellen aus dem Gestein entweicht der Ueberschuss dieses Gases, welchen das Wasser bei dem verminderten Drucke nicht mehr absorbirt zurückzuhalten vermag, und bewirkt so die fortdauernde Gasentwickelung.

Die Kohlensäure ist, wie ich a. a. O. gezeigt habe, als Bicarbonat im Wasser enthalten. Absorbirte Kohlensäure enthält das Wasser nicht, ebensowenig Sauerstoff oder brennbare Gase. Weder nach Zusatz von Wasserstoff noch von Sauerstoff zeigt das von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure befreite Gas, mit Knallgas verpufft, eine Contraction oder Bildung von Kohlensäure.

Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff wurde in dem mittelst eines Stechhebers aus der Tiefe der Quellen geschöpften Wasser nach der Bunsen'schen Methode durch Titriren mit Jodlösung bestimmt. Diese so scharfe als bequeme Methode ist auf das Landecker Wasser anwendbar, weil diese keine bemerkbare Menge solcher Substanzen enthält, welche das Resultat trüben könnten. Wenn das Wasser den Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hat, so bedarf dasselbe,

um durch Jodstärke schwach blau gefärbt zu werden, nicht mehr Jod als destillirtes Wasser, nämlich etwa 2 Milligrm. auf 1 Liter. Diese Quantität wurde bei der Titrirung in Abrechnung gebracht. Ich benutzte eine Jodlösung von 1 Milligrm. im Cubikcentimeter. Das Wasser wurde, da es keine freie Kohlensäure enthält, vor Zusatz der Jodlösung mit einer geringen, stets constanten Menge Essigsäure schwach angesäuert.

Der Schwefelwasserstoffgehalt erwies sich, wie zu erwarten stand, nach Zeit und Umständen etwas veränderlich. Im Georgen- und Marienbade wurde er, unmittelbar nachdem das gefüllte Bassin abgelassen worden, etwas vergrössert gefunden.

Die zu verschiedenen Zeiten angestellte Untersuchung ergab auf 1 Liter Wasser an Schwefelwasserstoff:

Georgenquelle.

	Grm.	C.C.
5. Februar	0,0014	= 0,92
6. Februar*)	0,0017	= 1,12
19. April	0,0013	= 0,85

Marienquelle.

	Grm.	C.C.
5. Februar	0,0020	= 1,32
6. Februar*)	0,0025	= 1,65
19. April	0,0017	= 1,12
20. April	0,0020	= 1,32

Wiesenquelle.

	Grm.	C.C.
5. Februar	0,0022	= 1,45
6. Februar	0,0021	= 1,38
19. April	0,0017	= 1,12

Mariannenquelle.

	Grm.	C.C.
6. Februar	0,0021	= 1,38
20. April	0,0019	= 1,25

Da sich bei dem Evacuiren mittelst der Quecksilberluftpumpe gezeigt hatte, dass nur ein Theil des Schwefelwasserstoffs durch Evacuiren aus dem Wasser genommen werden könne, ein anderer Theil also als chemisch gebunden (Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium) in demselben enthalten sei, so wurde die Trennung beider Quantitäten versucht.

Ein grosser, mehrere Liter fassender Kolben wurde in der Quelle so mit Wasser gefällt, dass dieses nicht mit der Luft in Berührung kam. Dann liess ich durch einen Strom

*) Unmittelbar nach dem Ablassen des Bassins.

reinen, durch Quecksilberchlorid und Kalilauge gewaschenen Wasserstoffgases erst einen Theil des Wassers aus dem Kolben verdrängen, und dann, unter häufigem Umschütteln, so lange Wasserstoffgas hindurchströmen, bis das austretende Gas eine verdünnte Lösung von Jodstärke auch in längerer Zeit nicht mehr entfärbte, und zwei in grösseren Zwischenräumen, mindestens eine Stunde nach einander, mittelst eines passend angebrachten Hebers herausgenommene Proben des Wassers denselben Gehalt an Schwefelwasserstoff ergaben. Die so gefundene Quantität wurde als an Natrium gebunden betrachtet. Sie betrug, auf 1 Liter berechnet:

Georgenquelle (19. April)	0,0007 Grm.	=	0,46 C.C.
Marienquelle (18. April)	0,0007 „	=	0,46 „
Wiesenquelle (19. April)	0,0006 „	=	0,39 „
Mariannenquelle (20. April)	0,0012 „	=	0,79 „

Nach Abzug dieser Quantität bleibt freier Schwefelwasserstoff:

Georgenquelle	0,0006 Grm.	=	0,39 C.C.
Marienquelle	0,0010 „	=	0,66 „
Wiesenquelle	0,0011 „	=	0,73 „
Mariannenquelle	0,0007 „	=	0,46 „

Ueber die Entstehung des Schwefelwasserstoffs gaben folgende Versuche directe Auskunft.

Vier gleiche Flaschen mit sehr gut eingeriebenen Glasstöpseln wurden an der Georgen- und Marienquelle vollständig gefüllt, so zwar, dass an jeder der Quellen je eine der Flaschen mit dem reinen Wasser der Quelle, eine andere unter Zusatz von einer kleinen Handvoll der im Wasser vorkommenden Algen gefüllt wurde. Die Flaschen wurden dann mit Pergamentpapier überbunden und im Dunkeln aufbewahrt. Nach vier Monaten wurden sie geöffnet. Das Wasser der Flaschen, welche keine Algen enthielten, roch nicht nach Schwefelwasserstoff und brauchte, um blau gefärbt zu werden, nicht mehr Jodstärke als destillirtes Wasser. Das von den Algen klar abgegossene Wasser roch sehr stark nach Schwefelwasserstoff und verbrauchte, mit Stärke versetzt, viel mehr Jod zur Bläuung, als an der Quelle frisch geschöpftes Wasser.

Dasselbe enthielt Schwefelwasserstoff:

Georgenbad	0,0077 Grm.	=	5,07 C.C.
Marienbad	0,0110 „	=	7,24 „

Durch die Berührung mit den Algen ist also der Gehalt an Schwefelwasserstoff mehr als verfünffacht worden. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass diese Algen die im Wasser enthaltenen schwefelsauren Salze zu reduciren vermögen zu Schwefelwasserstoff (resp. Schwefelnatrium); und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass überhaupt der Schwefelwasserstoffgehalt der Quellen durch jene Algen erzeugt wird.

Andererseits ist wohl unzweifelhaft der Schwefelwasserstoffgehalt des Wassers die Ursache, dass dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Der vom Tagewasser in das Erdinnere mitgeführte Sauerstoff wird, wenn er nicht schon früher dem Wasser entzogen worden, zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs verbraucht.

Eine Prüfung des Wassers auf unterschwefligsaure Salze gab ein negatives Resultat. Mit Chlorcadmium ausgefällt, gab das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung keinen schwarzen, sondern einen weissen Niederschlag.

Schwefelsäure.

Aus mehreren Litern Wasser wurde an der Quelle der Schwefelwasserstoff durch Chlorcadmium ausgefällt und aus dem vom Schwefelcadmium klar abgegossenen Wasser die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt Im Mittel aus drei Bestimmungen, zu denen je 2, resp. 1 Liter Wasser bis auf etwa $\frac{1}{6}$ seines Volumens eingedampft wurde, erhielt ich aus 1 Liter oder 1000 Grm. Wasser:

Georgenquelle	0,0497	Grm.	schwefelsauren	Baryt.
Marienquelle	0,0522	„	„	„
Wiesenquelle	0,0595	„	„	„
Mariannenquelle	0,0527	„	„	„

Betrachten wir alle Schwefelsäure als an Natron gebunden, so entspricht diess einem Gehalt in 1 Liter von:

	an wasserfreiem schwefels. Natron.	an mit 10 Aeq. Wasser krystall. schwefels. Natron.
Georgenquelle	0,0303 Grm.	0,0687 Grm.
Marienquelle	0,0337 „	0,0763 „
Wiesenquelle	0,0363 „	0,0822 „
Mariannenquelle	0,0321 „	0,0728 „

Bei der Temperatur der Quellen dürfte das mit Wasser verbundene Salz in denselben präexistirend angenommen werden müssen.

Chlor.

Je 2 Liter Wasser jeder Quelle, bis auf etwa ¼ ihres Volumens eingedampft und mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, gaben:

Georgenquelle 0,0381 Grm. Chlorsilber = 0,00942 Grm. Chlor.
Marienquelle 0,0517 Grm. Chlorsilber = 0,01278 Grm. Chlor.
Wiesenquelle 0,0467 Grm. Chlorsilber = 0,01154 Grm. Chlor.
Mariannenquelle 0,0400 Grm. Chlorsilber = 0,00989 Grm. Chlor.

Es enthält also 1 Liter Wasser der

Georgenquelle	0,00471 Grm.	Chlor.
Marienquelle	0,00639 „	„
Wiesenquelle	0,00577 „	„
Mariannenquelle	0,00495 „	„

Jod.

Zur Untersuchnng auf Jod wurde der grösste Theil des Rückstandes verwendet, welchen Herr Apotheker Hirche durch Eindampfen von je 80 Litern jeder Quelle erhalten hatte. Das Eindampfen war von demselben so weit geführt worden, dass von den verdampften 80 Litern (oder 160 Zollpfunden) nur etwa noch 4 Liter Flüssigkeit übrig waren. Diese wurden im Laboratorium zur Trockne gebracht; bei 100° getrocknet wogen diese Rückstände:

Georgenquelle	13,26	Grm.,	auf je	10	Liter	also	1,67	Grm.
Marienquelle	14,01	„	„ „	10	„	„	1,75	„
Wiesenquelle	15,09	„	„ „	10	„	„	1,89	„
Mariannenquelle	*14,09*	„	„ „	10	„	„	1,76	„

welche Zahlen mit den weiter unten anzuführenden, für den in Platingefässen gewonnenen Rückstand erhaltenen in sehr guter Uebereinstimmung sind.

Von diesem Rückstande wurden circa 8 Grm. (genauer: 8,11 Grm., 8,30 Grm , 8,07 Grm. und 8,15 Grm., bei 145° getrocknet) von jeder Quelle mit 85 proctg. Weingeist heiss ausgezogen, der filtrirte Auszug unter Zusatz von etwas reinem Kali im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen und das Filtrat ebenso nach neuem Zusatz von wenig Kali zur Trockne destillirt und gelinde geglüht.

Der geringe so erhaltene Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und je ein abgemessenes Fünftel der Lösung in einem weissen Porcellantiegelchen mit Schwefelsäure schwach angesäuert, dann mit etwas Stärkekleister und einem Tröpfchen rauchender Salpetersäure versetzt. Es trat eine sehr schwache aber noch deutliche Blaufärbung ein, die aber auf Zusatz von noch einem Tröpfchen Salpetersäure wieder verschwand. Diese Probe wurde für jede Quelle mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt. Die angewandten Reagentien gaben für sich die Reaction nicht.

Die Gegenwart von Jod in allen vier Quellen ist also dadurch nachgewiesen. Vergleichende Versuche mit einer verdünnten Jodlösung von bekanntem Gehalte ergaben aber, dass die in dem Rückstande von etwa einem Centner Wasser nachgewiesene Quantität Jod weniger betrug als $\frac{1}{100}$ Milligr., so dass erst in einigen Hundert Millionen Gewichtstheilen Wasser ein Gewichtstheil Jod enthalten sein würde.

An den Versuch, *Brom* nachzuweisen, war unter diesen Umständen nicht zu denken.

Kieselerde.

Zur Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandtheile des Wassers wurden von jeder Quelle nach und nach 10 Liter (oder 20 Zollpfund) Wasser in Platingefässen im Wasserbade eingedampft und bis zur Erlangung eines constanten

Gewichts bei 140° getrocknet. Das Gewicht dieser Rückstände betrug:

	von 10 Litern.	auf 1 Liter oder 1000 Grm.
Georgenquelle	1,639 Grm.	0,1639 Grm.
Marienquelle	1,752 „	0,1752 „
Wiesenquelle	1,832 „	0,1832 „
Mariannenquelle	1,725 „	0,1725 „

Das Gewicht dieser Rückstände ist kein unmittelbares Maass für den Gehalt der Quellen an fixen Bestandtheilen. Diese Rückstände halten hartnäckig Wasser zurück, das sich nur bei Temperaturen austreiben lässt, bei welchen auch Kohlensäure entweicht, von welcher schon ein Theil während des Eindampfens verflüchtigt wird.

Mit Salzsäure behandelt, wieder eingedampft, nochmals mit rauchender Salzsäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit kochendem Wasser ausgezogen, hinterliessen diese Rückstände den grössten Theil der Kieselerde. Geringe Quantitäten derselben Substanz wurden aber im Verlauf der Analyse nachgewonnen, theils aus den erhaltenen Niederschlägen, theils beim Eindampfen der zuletzt übrig bleibenden Auflösung der Alkalien.

Diese kleinen Mengen eingerechnet, wurde an Kieselerde gefunden in der

	in 10 Litern.	in 1 Liter.
Georgenquelle	0,3384 Grm.	0,03384 Grm.
Marienquelle	0,3947 „	0,03947 „
Wiesenquelle	0,4354 „	0,04354 „
Mariannenquelle	0,3949 „	0,03949 „

Kalk, Phosphorsäure und Eisen.

Das Filtrat von der Kieselerde war durch einen geringen Eisengehalt schwach gelblich gefärbt. Ammoniak (bei Gegenwart von Salmiak) erzeugte einen unbedeutenden hellbräunlichen Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wurde. In derselben gab oxalsaures Ammoniak einen erheblicheren Niederschlag. Da die im ersten Niederschlage enthaltenen Mengen von Eisenoxyd und Phosphorsäure sich zur besonderen Bestimmung zu gering erwiesen, so wurden sie mit dem aus dem kohlensauren Kalk durch Glühen und

Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Kalke zusammen gewogen und verrechnet.

Es wurden so erhalten an (Eisenoxyd und Phosphorsäure enthaltendem) kohlensaurem Kalke:

	in 10 Litern.	in 1 Liter.
Georgenquellen	0,0292 Grm.	0,00292 Grm.
Marienquelle	0,0625 „	0,00625 „
Wiesenquelle	0,0737 „	0,00737 „
Mariannenquelle	0,0656 „	0,00656 „

Magnesia und Alkalien.

Das Filtrat von dem letzten Niederschlage wurde in Platingefässen eingedampft, zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht, mit Schwefelsäure versetzt, wieder eingedampft und geglüht, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak. Die so erhaltenen neutralen Sulfate wurden zur Controle gewogen, dann in Wasser gelöst, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt ebenfalls gewogen, das Filtrat mit Oxalsäure eingedampft und geglüht. Aus dem Rückstande wurden die Alkalien mit heissem Wasser ausgezogen, der Rückstand dann in Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure, und im Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Natron, bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak, niedergeschlagen.

Es wurden so erhalten an pyrophosphorsaurer Magnesia aus der

	in 10 Litern.	in 1 Liter.
Georgenquelle	0,0034 Grm.	0,00034 Grm.
Marienquelle	0,0150 „	0,00150 „
Wiesenquelle	0,0090 „	0,00090 „
Mariannenquelle	0,0147 „	0,00147 „

Die Lösung der Alkalien wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, der Rückstand bis zum beginnenden Glühen erhitzt und gewogen. Es wurden gefunden an Chlornatrium und Chlorkalium zusammen in der

	in 10 Litern.	in 1 Liter.
Georgenquelle	1,0085 Grm.	0,10085 Grm.
Marienquelle	1,1362 „	0,11362 „
Wiesenquelle	1,2292 „	0,12292 „
Mariannenquelle	1,0530 „	0,10530 „

Zur Bestimmung des Kaliums wurden diese Chloralkalien dann in wenig Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Platinchlorid bis fast zur Trockne im Wasserbade verdunstet, mit 75prtcg. Weingeist die Natriumverbindung ausgezogen, das Kaliumplatinchlorid auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten an Kaliumplatinchlorid aus der

	auf 10 Liter.		also in 1 Liter Chlorkalium.
Georgenquelle	0,0705, enth.	0,0215 Chlorkalium	0,00215 Gr.
Marienquelle	0,1156, „	0,0353 „	0,00353 „
Wiesenquelle	0,0996, „	0,0304 „	0,00304 „
Mariannenquelle	0,0816, „	0,0249 „	0,00249 „

Ziehen wir das so erhaltene Gewicht des Chlorkaliums ab von der Summe der beiden Chloralkalien, so ergiebt sich an Chlornatrium in 1 Liter oder 1000 Gewichtstheilen Wasser aus der

Georgenquelle	0,09870, enthaltend	0,03888 Grm.	Natrium.
Marienquelle	0,11009, „	0,04337 „	„
Wiesenquelle	0,11988, „	0,04723 „	„
Mariannenquelle	0,10281, „	0,04050 „	„

Bei dem geringen Gehalt an Kalium schien eine Prüfung auf einen etwaigen Gehalt an *Cäsium* und *Rubidium* keinen Erfolg zu versprechen.

Zusammenstellung.

Da wir kein Mittel haben zu entscheiden, ob das Kalium der Quellen als schwefelsaures Salz oder mit Chlor verbunden vorkommt, so bringe ich dasselbe, wie es bei den früheren Analysen der Landecker Quellen geschehen ist, als Chlorkalium in Rechnung. Den Ueberschuss an Chlor betrachte ich als an Natrium gebunden; ebenso den gebundenen Schwefelwasserstoff und alle Schwefelsäure. Der Temperatur der Quellen entsprechend muss dann das Salz der letzteren als zehnfach *gewässert* ($Na_2SO_4 + 10.H_2O$) *angenommen werden.*

Kalk und Magnesia sind als Carbonate aufzuführen; ebenso die Spuren von Eisen. Für den Kalk ergiebt sich dieses, abgesehen von anderen Gründen, auch daraus, dass aus der Georgenquelle (und wahrscheinlich auch aus den anderen weniger leicht zugänglichen Quellen) sich kohlensaurer Kalk krystallisirt absetzt, und zwar in der Form des Kalkspathes, nicht wie aus den Karlsbader Thermen, deren Temperatur bekanntlich höher ist, in der des Arragonits*). Die Gneisstücke, welche den Boden des Quellenbassins bilden, sind durch oft mehrere Linien starke, wohlausgebildete, meist etwas gelblich gefärbte Kalkspathkrystalle zusammengebacken, neben denen in der Bindemasse auch dichter kohlensaurer Kalk und geringe Mengen amorpher Kieselerde vorkommen.

Wenn es aber ziemlich unzweifelhaft erscheint, dass Kalk und Magnesia, abgesehen von den geringen Mengen nicht quantitativ bestimmter Phosphate, in Form von Carbonaten im Wasser enthalten sind, so kann es, bei dem gänzlichen Mangel freier, im eigentlichen Sinne absorbirter Kohlensäure im Wasser sehr zweifelhaft sein, ob man Mono- oder Bicarbonate annehmen soll. Die vom Wasser gelösten Quantitäten sind so gering, dass beide Annahmen statthaft erscheinen.

Für das Natron, soweit dasselbe an Kohlensäure gebunden, habe ich indessen durch directe Versuche festgestellt, dass es als Bicorbonat im Wasser enthalten ist. Das Landecker Wasser verhält sich nämlich in dem von mir zur Gewinnung der Gase angewandten Evacuationsapparate ganz so wie eine Lösung von Natronbicarbonat von ähnlich niederem Concentrationsgrade, d. h. es verliert nur einen sehr kleinen Bruchtheil seiner Kohlensäure**). Dem

*) S. a. Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. III. p. 416.

**) Zur Zeit als ich der Badedirection zu Landeck das Resultat meiner Analysen mittheilte, war ich in der irrigen Meinung, eine verdünnte Lösung von Natriumbicarbonat verhalte sich im Vacuum wie, nach Rose's Versuchen, die concentrirte Lösung und das trockne Salz, und gebe allmählich die Hälfte der Kohlensäure ab, was nach den später angestellten Versuchen nicht der Fall ist. Jener Meinung entsprechend sind in der oben (p. 1) angeführten Publica-

Natronsalze entsprechend berechne ich auch die Salze der Erden als Bicarbonate*).

Ist alle Kohlensäure demgemäss als Bicarbonat in Rechnung gebracht, so bleibt noch ein nicht unerheblicher Ueberschuss von Natron, der mit der Kieselsäure des Wassers verbunden angenommen werden muss. Derselbe scheint indess zu der vorhandenen Quantität dieser Säure in keinem einfachen Atomverhältnisse zu stehen. Annähernd wird, wenigstens in zweien der Quellen, diess Verhältniss ausgedrückt durch die Zusammensetzung einer Verbindung, welche dem Bicarbonat analog sein würde, nämlich $NaHSiO_3$, wenn Si = 28 gesetzt wird. Ob eine solche Verbindung wirklich im Wasser enthalten ist, lasse ich dahin gestellt. Dass aber die Kieselerde ganz oder doch zum grossen Theile als Alkalisilicat und nicht frei in diesen Quellen vorkommt, dürfte die Ursache sein, dass sie beim Eindampfen des Wassers sich weder gallertartig noch pulvrig, sondern in zusammenhängenden elastischen Blättern und Krusten absetzt.

Nach den im Vorstehenden angeführten Gesichtspunkten sind in nachstehender Tabelle die sämmtlichen Bestandtheile der vier analysirten Quellen gruppirt worden. Die Zahlen beziehen sich auf 1000 Gewichtstheile Wasser,

---

tion die Säuren und Basen in der Zusammenstellung etwas anders gruppirt als hier geschieht.

*) Dass die Bicarbonate der Erden (und ebenso ihre sauren Salze mit anderen zweibasischen Säuren) so viel weniger stabil sind als die der Alkalien, hat vielleicht seinen Grund in der Zweiatomigkeit (oder Bivalenz, wie vielleicht zu sagen erlaubt ist) jener Elemente. Da das Atom Calcium (Ca = 40,0) 2 Atomen Kalium (K = 39,13), äquivalent ist, so müsste in ein Molekül Calciumbicarbonat doppelt so viel Kohlensäure eingehen, als in ein Molekül Kaliumbicarbonat, oder, durch Formeln ausgedrückt, man hätte:

$KHCO_3$ und $CaH_2C_2O_6$.

Die Molekel dieses Calciumbicarbonates kann aber durch einfache Umlagerung ihrer Bestandtheile in sich zerfallen, während zum Zerfallen der Alkalibicarbonate ein Austausch der Bestandtheile zwischen zwei Molekeln nothwendig ist, also eine doppelte Umsetzung:

$$CaH_2C_2O_6 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$
$$2.KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

geben also den Gehalt von 1 Liter = 1 Kilogramm [illegible] Grammen an.

	Georgenquelle	Mariennquelle	Wiesenquelle	Mariannenquelle
Chlorkalium	0,0022	0,0035	0,0030	0,0035
Chlornatrium	0,0064	0,0075	0,0072	0,0063
Jodnatrium	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefelwasserstoff	0,0006	0,0010	0,0011	0,0007
Natriumsulfhydrat	0,0012	0,0012	0,0010	0,0020
Natriumsulfat ($Na_2SO_4 + 10 H_2O$)	0,0067	0,0063	0,0022	0,0078
Natriumbicarbonat ($NaHCO_3 + H_2O$)	0,0764	0,0647	0,0647	0,0716
Calciumbicarbonat	0,0047	0,0101	0,0119	0,0106
Magnesiumbicarbonat	0,0045	0,0020	0,0012	0,0019
Eisenbicarbonat, Calciumphosphat	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Kieselerde	0,0335	0,0395	0,0435	0,0395
An diese gebundenes Natron (als Na_2O berechnet)	0,0120	0,0193	0,0236	0,0138
Summe	0,2062	0,2254	0,2394	0,2216
Absorbirter Stickstoff in C.C. bei 0° und 0,76 M.	18,85	17,9	19,6	19,3 C.C.

Das schwefelsaure und doppeltkohlensaure Natron, ohne Krystallwasser berechnet, würden betragen resp.:

Na_2SO_4	0,0303	0,0337	0,0363	0,0321
$NaHCO_3$	0,0629	0,0533	0,0533	0,0589

und demnach, abgesehen vom Krystallwasser, der Gesammtgehalt an festen Bestandtheilen:

0,1543 0,1714 0,1821 0,1682.

Diese Zahlen fallen ungefähr zusammen mit den durch Wägung des bei 140° getrockneten Rückstandes erhaltenen, sind denselben jedoch nicht entsprechend, da jener Abdampfungsrückstand bereits erheblich Kohlensäure verloren hat.

1,101 Grm. Rückstand der Mariannenquelle gaben im Fresenius-Will'schen Apparate nur 0,116 Grm. Kohlensäure ab; der Rückstand von 1 Liter Wasser oder 0,1725 Grm. würde demnach 0,0182 Grm. Kohlensäure gegeben haben, was ziemlich genau der Hälfte der im Wasser enthaltenen Kohlensäure, nämlich (p. 3) 0,0378 Grm., entspricht. Durch das Eindampfen werden also die Bicarbonate in Monocarbonate verwandelt. Wird die Temperatur noch höher bis etwa 300° C. gesteigert, so geht alles Wasser

fort, aber gleichzeitig wiederum ein Theil der Kohlensäure, so dass im Rückstande nur noch etwa ein Vietel der ursprünglich im Wasser vorhandenen Kohlensäure bleibt. Es ist wohl nur die Annahme möglich, dass diese Austreibung der Kohlensäure eine Wirkung der Kieselerde sei, was allerdings auffällig erscheint, da bei dieser Temperatur die Masse noch lange nicht schmilzt. Wahrscheinlich findet die Umsetzung quasi auf nassem Wege statt, bevor oder während das Wasser entweicht.

II.

Analysen chilenischer Mineralien.

D. Forbes theilt Untersuchungen über eine Anzahl theils neuer, theils früher bekannter Mineralien aus Chile mit (Philos. Magaz. XXV. No. 166. p. 103).

Arsensaures Nickel-Kobaltoxydul. Dieses augenscheinlich neue Mineral findet sich in Adern eines halbzersetzten Grünsteins oder Diorits, der in der Wüste Atacama östlich vom Hafen Flamenco die oberen oolithischen Schichten durchsetzt. Es scheint durch Zersetzung des tiefer liegenden Chloanthits (Weissnickelkies) entstanden zu sein.

Eigenschaften: Graulichweisse fasrig krystallinische Massen von Seidenglanz, Strich erdig, nicht metallisch, Pulver weiss. Härte 2,5. Spec. Gew. = 3,086. Vor dem Löthrohr auf Kohle in reducirender Flamme schmilzt es unvollständig, entwickelt Wasser und Arsen; in der Oxydationsflamme unschmelzbar. In Borax (oxydirend) löst es sich zu schmutzig braun-blauer Perle, (reducirend) bildet es ein blaues Glas mit einem metallischen Kügelchen darin. Im Kolben decrepitirt es nicht, sondern giebt Wasser und wird grünlich oder *bräunlichgrau*. Zusammensetzung:

			Berechnet.
$\dddot{As}$	44,05	entsprechend:	43,89
$\dot{Ni}$	19,71	$\dot{Ni}$ / $\dot{Co}$ } $\dddot{As}_2 + 8\dot{H}$.	28,63
$\dot{Co}$	9,24		
$\dot{H}$	26,98		27,48

In seiner Sättigungsstufe entspricht dieses Arseniat dem Pharmakolith, in seinem Wassergehalt jedoch den anderen dreibasigen Arseniaten des Nickels, Kobalts und Zinks.

Wismuth-Silber. Vorkommen: in der Silbergrube S. Antonio de Potrero grande. etwa 35 Meilen südöstlich von Copiapo, in Porphyrconglomerat und Breccien des oberen Ooliths; gleichzeitig mit Domeykit, von dem es schwer zu trennen ist. Sonst ist es frei von anderen Beimengungen. Der Verf. scheint selbst keine Analyse gemacht zu haben, sondern berechnet aus der schon bekannten Domeyko's nach Abzug des Arsenkupfers (2,8 As + 7,8 Cu) und der Gangart (19,2) die procentige Zusammensetzung auf 85,61 Ag und 14,39 Bi, wofür die Formel $Ag_{12}Bi$ passt. Dass das von Klaproth analysirte sogenannte Wismuthsilber nichts als Gemisch von Schwefelmetallen sei, zeigt der Verf. durch Berechnung.

Discrasit (Antimonsilber). Das von Domeyko unter den Silbererzen von Chanorcillo analysirte Antimonsilber mit 64 p.C. Silber und 36 p.C. Antimon entspricht der Formel Ag_2Sb, welche 62,61 Ag und 37,39 Sb verlangt, und unterscheidet sich von den bisher bekannten Varietäten des Discrasits Ag_4Sb und Ag_6Sb wesentlich.

Das Antimonsilber von der Grube Rosario, welches nach Domeyko aus 94,2 Silber und 5,8 Antimon besteht, scheint $Ag_{18}Sb$ zu sein.

Arsen-Antimon-Silber, welches in kohlensaurem Kalk in kleinen Körnern verstreut vorkommt, rechnet der Verf. aus Domeyko's Analyse um zu $(AgFe)_4(AsSb)_3$, während Domeyko nach Abzug des Eisens als $FeAs_2$ die Formel $Ag_2(SbAs)_3$ ge[illegible] hatte. (Es fehlt noch die Bürgschaft für die Hom[illegible] les Minerals).

Arsen-Silber. Unter den verschiedenen Proben Arsensilber, die der Verf. theils von Retamo, theils von Punta Brava, theils von Bandurias erhielt, war keine eine unzweifelhafte Verbindung, sondern Gemenge von Silber mit Arsen. Domeyko erhielt aus Bandurias (bei Chanarcillo) ein Mineral, welches ein Gemenge aus einem dehnbaren Mineral und einer pulvrigen Masse war und die letztere zerfiel beim Schlämmen in ein schweres metallisches und ein leichteres erdiges schwarzes Pulver. Diese drei Theile bestanden aus:

	dehnbare Körner.	Pulver metallisches	erdiges.
Ag	82,5	39,8	1,5
Hg	5,6	—	—
Fe	0,3	13,8	1,9
Co	0,6	8,3	11,55
Ni	—	0,6	3,75
As	10,1	27,1	53,70
Sb	0,8	1,0	—
S	—	—	0,15
Gang	—	8,2	26,50

Für die dehnbaren Körner berechnet der Verf. $(Ag, Hg, Fe, Co)_6As$, für das metallische Pulver nach Abzug der Gangart $(Ag_{\frac{4}{12}}Fe_{\frac{5}{12}}Co_{\frac{3}{12}})_3As$ und für das erdige Pulver nach Abzug der Gangart die Zusammensetzung des Speisskobalts.

Blei-Zink-Sulfuret. Es findet sich in der Grube bei Ingahuas (Huasco) in Klumpen oder Knoten, ähnelt dem Bleiglanz, ist aber heller von Farbe und von zuckerartigem Gefüge, ganz homogen. Nach Domeyko enthält es:

		nach Abzug der Gangart.	
Pb	48,6	52,03	entsprechend $\dot{P}b_2\dot{Z}n_3$.
Zn	25,6	27,41	
S	19,2	20,56	
Gang	6,6		

Taltalith. Seit 1858 hat man dieses neue Mineral in der Grube des Herrn Moreno unweit Taltal in der Wüste Atacama in ungeheuren Mengen gefunden und es macht die hauptsächlichste Fundgrube der dortigen Kupfererze aus. Eigenschaften: schwarz bis bräunlichschwarz, seiden- bis glasglänzend, Strich schwarzgrau. Bildet lange krystallinische

Fasern, durchsprengt mit Atacamit und Kupferglanz. Domeyko fand darin:

$\dot{Cu}$	44,5
$\dot{Ca}$	2,4
$\dot{Mg}$	0,8
$\ddot{Al}$	16,2
$\ddot{Fe}$	11,3
$\ddot{Si}$	20,8
Cl	0,7
Glühverlust	2,5

Da der Verf. dieses Mineral durchaus für ein homogenes hält, so berechnet er nach Abzug des Chlors als Atakamit ($\dot{Cu}_3, CuCl, \dot{H}_3$) die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Cu}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}_6\ddot{Si} + (\ddot{Al}\ddot{Fe})_2\ddot{Si} = \dot{R}_6\ddot{Si} + 2.\ddot{\dot{R}}\ddot{Si} \text{ oder } 2(\dot{R}_3\ddot{Si}) + \ddot{\dot{R}}\ddot{Si},$$

meint aber doch, es sei wünschenswerth, dass die Analyse mit reinem Material wiederholt werde.

Silicat und Phosphat von Kupferoxyd und Thonerde. Dieses im Staat S. Lorenzo de la Ligua (Provinz Aconcagua) vorkommende blaue Mineral, welches Domeyko zu dem Türkis gestellt hat, betrachtet der Verf. als eine besondere Verbindung von $\left.\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{Cu}\\ \frac{1}{3}\dot{Fe}\end{matrix}\right\}_3\ddot{\dot{P}} + 2(\ddot{Al}_3\ddot{\dot{P}}) + 2(\ddot{Al}_3\ddot{Si}) + 26\dot{H}$. Es besteht aus:

		Berechnet nach obiger Formel.
$\dot{Cu}$	6,3	9,04
$\dot{Fe}$	3,3	
$\ddot{Al}$	46,3	48,39
$\ddot{\dot{P}}$	17,7	16,95
$\ddot{Si}$	7,6	7,26
$\dot{H}$	18,8	18,36

Hayesin. Das häufige Vorkommen des borsauren Kalks und anderer Borate in den nördlichen Theilen der Wüste Atacama und in der Provinz Tarapaca (Peru) ist der Verf.

immer geneigt gewesen, den Exhalationen von Vulcanen zuzuschreiben. Jetzt hat er diese Ansicht in dem Vorkommen des Hayesins in Chile bestätigt gefunden. Dieses Mineral bildet nämlich schneeweisse seideglänzende Flocken, welche in den heissen Quellen, genannt Baños de Toro (Stierbäder), der Cordilleren bei Coquimbo suspendirt sind und schliesslich sich absetzen. Augenscheinlich geht ihre Bildung so vor sich: die heissen Dämpfe, welche ohne Zweifel den benachbarten Vulcanen entstammen, dringen durch Canäle und Spalten, mit Borsäure beladen, in jenes Quellwasser, welches aus den sich zersetzenden Kalkfeldspathen der Porphyrtuffe und oolithischen Sandsteine jener Gegend eine reichliche Menge Kalk aufgelöst hat. Auf ähnliche Weise wird auch der in den toscanischen Lagunen sich findende Hayesin entstanden sein.

III.

Die Feuerbeständigkeit der Thone nach den Resultaten synthetischer Versuche, analytischer Untersuchungen und der Erfahrung in technischer wie mineralogischer Beziehung.

Von

Dr. **Carl Bischof.**

Die drei angedeuteten Wege sind es, welche zur Ergründung der vorliegenden, vielfach angeregten und bearbeiteten, aber dennoch dunklen Frage führen möchten: der synthetische, analytische und der auf die praktische Erfahrung begründete.

Die sogenannten flussbildenden Bestandtheile, deren Menge allerdings eine gewisse Grenze, welche bei übrigens

ausgezeichnet strengflüssigen Thonen durchaus keine engbeschränkte ist, nicht überschreiten darf, sind es keineswegs, wonach man *einzig* und *zuerst* bei Beurtheilung der Güte eines feuerfesten Thones zu fragen hat, wiewohl unter Anderen Gaffard ein Verfahren „nichtfeuerfeste Thone in feuerfeste umzuwandeln" und Bower ein Patent darauf begründet hat*).

In einem Thone kann die Menge der beigemengten Alkalien, des Eisens und Kalks verhältnissmässig selbst *sehr wenig* betragen und doch gehört der betreffende Thon *nicht* zu den strengflüssigen. So z. B. finden sich Thone, wie ich einen solchen, vorkommend auf der preussisch-belgischen Grenze unweit Aachen, analysirte, dessen flussbildende Bestandtheile im Mittel von zwei genauen Bestimmungen *nur* 1,80 p.C. betragen, und doch ist seine Strengflüssigkeit = nahezu 5, d. h. er ist kaum noch den *gewöhnlichen* feuerfesten Thonen zuzuzählen. Andererseits giebt es unter anerkannt höchst strengflüssigen, englischen wie belgischen Thonen, solche, bei denen die flussbildenden Bestandtheile in Summe *selbst bis zu* 5 *p.C.* ausmachen, wobei uns jedoch, beiläufig erwähnt, das bemerkenswerthe Verhältniss entgegentritt, dass derartige Thone *wenig* Alkalien enthalten. Dann wirken, worauf unter Anderen Asmus in seinen praktischen und trefflichen Aufsätzen**) hingewiesen hat, diese Flussmittel *verschieden* nachtheilig. Am nachtheiligsten sind, wie Ziurek treffend auseinander gesetzt hat, die Alkalien, dann dürfte folgen das Eisen, namentlich das Eisenoxydul, hierauf die Kalkerde, und am wenigsten nachtheilig ist die Bittererde.

Es stimmt diese im Allgemeinen erfahrungsmässig begründete Ordnung überein mit der Schmelzbarkeit der Verbindungen dieser Basen mit Kieselsäure, deren relatives Verhältniss ich früher zu ermitteln suchte***) und woraus hervorgeht, dass eventuell, wenn es an Kieselsäure *fehlt*, um ein Eisentrisilicat zu bilden, das Eisen entschieden nachtheiliger wirken muss, als die Kalkerde.

*) Dingler's Polytechn. Journ. CIV, 398 und CLXII, 239.
**) Berggeist, 1859, Nr. 39 u. 40
***) Polytechn. Journ. CLXV, 378.

Fast genau steigt die Strengflüssigkeit der Silicate mit der Zunahme der Sättigungscapacitäten der Basen.

Ist sowohl die Quantität als Qualität der flussbildenden Bestandtheile nur *bedingt* maassgebend, so müssen *andere* Verhältnisse um so *unbedingter entscheidend* sein.

Ziehen wir die Hauptbestandtheile eines jeden Thones: die Kieselsäure und die Thonerde, und deren Verhältniss zu einander in Betracht, so hat man wohl von der Voraussetzung der sehr grossen Strengflüssigkeit der Kieselerde *an sich* geschlossen, dass mit deren verhältnissmässiger Zunahme auch die Strengflüssigkeit der Thone zunehme. Auch der praktische Versuch schien eine solche Voraussetzung zu bestätigen, da allerdings die meisten Thone durch Zusatz von Quarzsand strengflüssiger zu machen sind, was täglich fabrikmässig geschieht, und steht diese Erfahrung ja in genauem Zusammenhang mit der Erhöhung der Strengflüssigkeit der verschiedenen Silicate durch Vermehrung der Kieselsäuremenge, wie z. B. die Trisilicate der resp. Erden, strengflüssiger sind, als die Monosilicate. Das Gemenge mit dem *grösseren* Kieselsäure- resp. Quarzzusatz braucht längere Zeit der Erhitzung, ehe die Silicatbildung — sofern man darunter das Uebergehen des pulvrigen, losen Zustandes in den festen, dichten mit wenigstens oberflächlichem Glasüberzug versteht — eintritt, als das mit dem *geringeren*, so dass man gewissermaassen aus dem Grade oder der Zeit der Schmelzbarkeit, die Kieselungsstufe eines Silicats erkennen kann.

Diese Unterschiede treten deutlich hervor bis zu *der* Temperatur, welche die Silicatbildung bedingt; wird aber die Temperatur *höher* gesteigert, so machen sich andere Verhältnisse geltend. Wird nämlich die Prüfungshitze erhöht *über* den Schmelzpunkt des Gusstahls bis zu dem des Schmiedeeisens oder noch höher, so dass die Silicatbildung bereits eingetreten, so ist *umgekehrt* das gebildete Silicat ein *mehr flüssiges*, wenn die Kieselerde *vorwaltender* ist.

Mit anderen Worten: wir müssen zwischen *der erforderlichen Temperatur zur Bildung der Thonsilicate* und *derjenigen zum Flüssigwerden der gebildeten Silicate* unterscheiden.

Die Bildung verlangt eine um so länger andauernde Erhitzung, je mehr Kieselerde in die Verbindung eingehen soll; das Flüssigwerden der ganzen Masse der gebildeten Silicate, wozu überhaupt eine höhere Temperatur erforderlich, findet umgekehrt, eher und vollständiger statt bei vorherrschender Kieselsäure.

Man hat in neuerer Zeit, wie Fresenius in seinen unübertrefflichen Thonuntersuchungen ausführte, unterschieden zwischen der chemisch gebundenen Kieselsäure und dem mechanisch beigemengten Quarzsande, was freilich keineswegs unwichtig ist, und worauf ich weiter unten noch zurückkommen werde: man hielt einen Thon für um so strengflüssiger, je mehr Kieselsäure im gebundenen Zustande darin enthalten ist. Auch hierfür gilt im Ganzen das eben Gesagte und lässt sich diese Behauptung, so *allgemein ausgesprochen*, nicht begründen.

Synthetische Versuche.

Mengt man 1 Theil chemisch *reines* Thonerdepulver mit 1,801 chemisch *reinem* Quarzpulver zusammen, worin die Sauerstoffmengen — nach der Formel $Al_2O_3, 2.SiO_2$ — gleich oder neutral und somit das Gemenge dem Monosilicat entspricht, und ebenso 1 Theil Thonerde mit 3,601 und 5,402 Quarz, welche Gemenge das Bi- und Trisilicat geben, und setzt dieselben, zu kantigen Prismen geformt, einer *heftigen* Glühhitze aus, welche *über* den Schmelzpunkt des Gusstahls geht und den des Schmiedeeisens erreicht, so beginnt *zuerst* das Monosilicat mit einer glasigen Rinde sich zu überziehen und *erst später* das Bi- und Trisilicat, welche letztere fast gleichzeitig zu schmelzen anfangen.

Zur Controlirung des Hitzegrades wurde ein kantiges Stück Schmiedeeisen in eine Platinkapsel eingeschlossen, welcher als Unterlage ein vertieftes Tellerchen aus *reiner* Thonerde diente. Das Eisenstückchen rundete sich ab mit völlig convexen Flächen. An der Stelle, wo das Schmiedeeisen das Platin berührte, war die Kapsel, welche übrigens ungeschmolzen war, stets ein wenig zerfressen.

Vermindert man dagegen die Menge der Kieselsäure und mengt 1 Theil chemisch reines Thonerdepulver mit 0,9 — nach der Formel Al_2O_3, SiO_3 — und ebenso 1 Theil Thonerde mit 0,45 und 0,22 chemisch reinem Quarzpulver und setzt diese Gemenge im Vergleich zu dem Mono-, Bi- und Trisilicate dem bezeichneten Feuergrade aus, so dass letztere sich mit einer glasigen Rinde überziehen, so bieten sich bei den basischen Thonsilicaten *keine* Zeichen von Schmelzung dar. Während erstere eine aussen *glasartig-glänzende* Masse bilden, zeigen letztere ein *glanzloses, mattes* Aeussere. Steigert man den Hitzegrad noch höher, so weit, als es Thontiegel aus dem *bestbekannten* Steinkohlenthon eben aushalten ohne *zusammenzugehen*, so geben sich auf Grund verschiedentlich abgeänderter und wiederholt bestätigter Versuche, folgende Schmelzverhältnisse zu erkennen*).

Das *dreifach-basische Thonsilicat* zeigt *keine* Glasirung und keinen Glanz weder äusserlich noch auf der Bruchfläche. Die Masse ist durchaus körnig; doch sind die Gemengtheile ziemlich fest zusammengebacken. — Das zweifach- wie einfach-basische Gemenge verhält sich im Ganzen ähnlich; die Bruchflächen erscheinen etwas dichter und bei letzterem mehr wie bei ersterem. — Das Monosilicat oder neutrale Silicat ist glasirt, durchscheinend. Die Form hat sich erhalten; der Bruch aber ist porcellanähnlich, wenn auch noch einigermaassen körnig. — Das *Bi-* und *Trisilicat* dagegen ist zusammengeflossen zu einem *homogenen* dichten Email, ohne im mindesten körnig zu sein. — Das Trisilicat beginnt porös zu werden, ein Zeichen grösserer Flüssigkeit.

Es sind demnach die basischen Thonsilicate entschieden strengflüssiger als die sauren, und das neutrale, das Monosilicat, wird in einem sehr heftigen Hitzegrade augenscheinlich weniger flüssig, ist mithin feuerbeständiger als das Bi- und Trisilicat.

---

*) Der angewandte Hitzegrad lag weit über dem Schmelzpunkt des Schmiedeeisens, er war blendendes Weissglühen, und ein solcher, dass ein Stück Platindraht, eingeschlossen in eine Kapsel aus *chemisch reiner* Thonerde, zur Kugel zusammenschmolz. Der Draht war bezogen von Heräus in Hanau und liess sich die Kugel aushämmern zu einem feinen Plättchen, ebenso wie der ungeschmolzene Draht, doch zeigte sich dasselbe mehr kantenrissig.

Gleizeitig wurden demselben sehr hohen Hitzegrade. reine Thonerde und Kieselerde, sowohl künstlich dargestellte als natürliche, so rein als beide in der Natur zu finden sind ausgesetzt.

Die Thonerde wurde dargestellt aus der in der Harburger Kryolithfabrik fabricirten schneeweissen Thonerde. Dieselbe wurde zur völligen Befreiung von kohlensaurem Natron mittelst Salzsäure in der Platinschale gelöst, *völlig* zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet und hierauf mit Wasser digerirt. Das Unlösliche wurde abfiltrirt, die Thonerde durch Ammoniak gefällt und bis zur 20000fachen Verdünnung decantirt, dann aufs Filtrum gebracht, mit kochendem Wasser wiederholt übergossen und so ganz rein (nach der Uhrglasprobe) ausgewaschen; hierauf getrocknet und endlich im Achatmörser pulverisirt. Die so gereinigte Thonerde, in Kalilauge gelöst und zur Trockne eingedampft, löste sich vollkommen klar in Salzsäure. — Als natürliche Thonerde wurde genommen edler blauer Corund, Sapphir, wasserheller und ein smalteblauer.

Die Kieselerde wurde doppelt gereinigt. Ausgesuchte reinweisse Quarzstücke wurden nämlich im Achatmörser pulverisirt, dann längere Zeit in einem Glaskolben mit Salpeter-Salzsäure digerirt und ausgewaschen. Um eine etwaige Verunreinigung durch das Glasgefäss zu entfernen, wurde dieses Pulver nochmals in einer Platinschale mit Salzsäure andauernd digerirt und hierauf auf das sorgfältigste ausgewaschen, getrocknet und scharf geglüht. Die so zubereitete Kieselerde, mit Flussäure geprüft, liess nicht den mindesten Rückstand. — Als natürlicher Quarz wurde gewählt ein besonders reiner, durchscheinender, norwegischer Rosenquarz; ferner völlig durchsichtiger, wasserheller Bergkrystall, und durchsichtiger, fast farbloser Amethyst.

Die Proben kamen, um *jedwede* fremdartige Beimischung durch die Unterlagen zu vermeiden, je einzeln zu liegen auf vertieften Tellerchen von stets derselben entsprechenden *chemisch reinen* Substanz, die auf das allerfeinste pulverisirt, mit Wasser zu einem Teig angemacht, geformt und alsdann vorher *heftigst* geglüht waren bis zu einer losen Sinterung. — Die Silicate wurden demnach geprüft auf

Tellerchen, wovon ein jedes aus der entsprechenden *reinen* Silicatmasse bestand, die Thonerdeproben auf solchen aus *reiner* Thonerde, und die Kieselerde auf solchen aus *reiner* Kieselerde. Die Tellerchen wurden auf einer Thonscheibe, aus dem besten kohlenfreien feuerfesten Thon gefertigt, aufgekittet und eingesetzt in einen gut geschlossenen kleinen Tiegel aus derselben besten Thonmasse.

So vergleichend diese Probeprismen demselben, oben näher bezeichneten sehr hohen Hitzegrade, in mehrmals wiederholten Versuchen ausgesetzt, ergab sich:

Die chemisch reine Thonerde ist ohne Zeichen einer glasigen Schmelzung, auch an den Kanten, die Masse ist aber *beträchtlich* geschwunden, hat sich verdichtet, ist fest und hart geworden wie der Bruch zeigte.

Der Corundsplitter ist dunkler von Farbe geworden, lässt aber sonst keine Veränderung oder irgend welche Merkmale von Schmelzung erkennen.

Die *doppelt* gereinigte Kieselsäure zeigt weder im Aeusseren noch Inneren der Probe Kennzeichen einer Schmelzung. Der Bruch ist körnig und wenig fest (ziemlich lose).

Die einfach gereinigte Kieselsäure zeigte sich schon schmelzbarer, sowie sofort sich *deutlich* zu erkennen gab die *grössere* Leichtflüssigkeit, wenn dieselbe in einem Porcellanmörser und noch mehr, wenn sie in einem Glasmörser gerieben wurde.

Kieselerde, wie sie bei den Silicatanalysen nach dem Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali erhalten wird, selbst auf das Allersorgfältigste mit kochendem Wasser längere Zeit ausgewaschen, verhielt sich gleichfalls weniger strengflüssig.

Der norwegische Quarz ist völlig glasirt, theils durchsichtige, theils milchweiss-blasige Glasmasse bildend.

Der wasserhelle Bergkrystall zeigt einen dünnen glasigen Ueberzug (Schmelz), ohne abgerundete (abgeflossene) Kanten; er ist weiss und undurchsichtig geworden.

Der Amethyst verhält sich ähnlich. In der mehr durchsichtigen Masse schwimmen vereinzelte weisse Flitter.

Aus vorstehenden Versuchen geht demnach hervor, dass die mit Sorgfalt dargestellte chemisch reine Thonerde *weniger* strengflüssig ist als die chemisch reine Kieselerde; dagegen ist die natürliche reine Thonerde strengflüssiger, als die natürliche Kieselerde und zwar als der reine norwegische Rosenquarz, der Bergkrystall und Amethyst.

Analytische Untersuchungen.

Selbstverständlich lässt sich bei den äusserst verbreitet, aber stets unrein in der Natur vorkommenden Thonen, deren Feuerbeständigkeit *meist gleichzeitig* durch mehrere verschiedenartige Verhältnisse modificirt wird, eine geltende Gesetzmässigkeit besonders schwierig erkennen.

Bei einer Mannigfaltigkeit von Verhältnissen und Bedingungen überhaupt, lässt sich eben nur aus einem sich ergebenden Zusammenstimmen im Allgemeinen oder aus einem mittleren vorwiegenden Resultate, mit einer gewissen Sicherheit ein Schluss ziehen. Besteht eine Gesetzmässigkeit, so musste sie um so leichter sich zu erkennen geben bei einer Auswahl von Thonen, die von *demselben* Vorkommen und überhaupt einander *ähnlich*, aber dennoch hinsichtlich der Strengflüssigkeit verschieden sind.

Ich wählte zu dem Zweck sechs Thonsorten von Audenac in Belgien, sämmtlich vorkommend in der Umgegend von Namur an sechs verschiedenen Fundpunkten, mit denen vergleichungsweise der bestbekannte strengflüssige schottische Thon, der von Garnkirk, analysirt wurde.

Bekanntlich findet sich der feuerfeste belgische Thon im Uebergangskalke in Mulden, deren Durchmesser bis zu circa 200 Fuss steigt, und die circa 100 Fuss tief sind, nach unten gewöhnlich durch eine Sandschicht abgeschlossen und nach oben allmählich in gewöhnlichen Ziegelthon übergehend.

Der schottische Thon ist, wie bekannt, ein grauer, wenig bindender, kohlehaltiger Schieferthon, welcher sich in der Steinkohlenformation zu Garnkirk bei Glasgow findet und *verschiedene* Schichten von *wechselnder Güte* bildet. Der vorzüglichste feuerfeste Thon kommt in einer mittleren Schicht von 30 Zoll Mächtigkeit vor.

Physikalische Eigenschaften. — Die untersuchten belgischen Thone gehören sämmtlich zu den *fetten*, die an der Zunge *stark* anhaften, im Wasser zerfallen unter Entwickelung kleiner mit Zischen entweichender Luftbläschen, und die damit angefeuchtet, eine *sehr bindende*, plastische Masse geben. — Sie fühlen sich fettig an. — Mit Säure übergossen brausen sie nicht, nur Nr. 2 ein wenig. — Ueber der Spiritusflamme geglüht, schwärzen sie sich, enthalten daher organische Reste.

In dem Achatmörser zerrieben, knirschen sie alle, Nr. 3 am meisten, in Folge einer Beimischung gröberer Sandkörnchen.

In der Farbe sind sie etwas verschieden von einander:

Nr. 1 ist von hell-schieferblauer Farbe, das Pulver bläulich-grau.

Nr. 2 ist von derselben nur ein wenig helleren Farbe.

Nr. 3 ist hell-blaugrau, das Pulver schmutzig-gelblich-grau.

Nr. 4 ist blaugrau, das Pulver hell-blaugrau.

Nr. 5 ist von gleichfalls hell-blaugrauer Farbe, das Pulver gelblich-grau.

Nr. 6 ist gelblich-grauweiss und das Pulver ebenso.

Der Grad der Strengflüssigkeit wie des Bindevermögens der fraglichen Thone wurde auf Grund des in diesem Journal (LXXXIV, 354) beschriebenen Verfahrens geprüft, wonach die Menge des chemisch reinen Quarzzusatzes das Maass für die Strengflüssigkeit des Thones in *umgekehrtem* und für das Bindevermögen in *geradem* Verhältniss giebt, indem die resp. Proben einer bestimmten Prüfungshitze ausgesetzt werden im Vergleich zu dem Garnkirker Thon, welcher, vermengt mit 1 Theil chemisch reinem Quarz, als Einheit gesetzt ist.

Quantitative Analyse. — 1 Grm. des bei 100° C. getrockneten *feinsten* Thonpulvers wurde mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, und die Kieselsäure, die Thonerde, das Eisen, der Kalk und die Magnesia in bekannter Weise sorgfältig bestimmt. Die Kieselsäure und die Thonerde wurden auf das *genaueste* ausgewaschen, wobei ich letztere nach Bunsen bis zur 20000 fachen Verdünnung

decantirte. Die Menge der Thonerde musste daher stets eher zu *niedrig* als zu hoch gefunden werden. — Zur Bestimmung der mechanisch beigemengten Kieselsäure, d. i. des Sandes, wurde 1 Grm. von obigem Thonpulver in einer Platinschale mit überschüssiger, wenig verdünnter Schwefelsäure volle 12 Stunden lang erhitzt, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Alsdann wurde Wasser zugefügt, filtrirt, ausgesüsst, der Rückstand geglüht und gewogen. Letzterer wurde hernach mit überschüssigem kohlensauren Natron 3 bis 4 Mal *andauernd* gekocht und der ungelöste Theil, der Sand, nach dem Abfiltriren gut ausgewaschen, geglüht und gewogen. — Ferner wurde die vorher erhaltene saure Lösung zur Bestimmung der Alkalien benutzt, nachdem durch wiederholtes Eindampfen der stets angesäuerten Flüssigkeit und wiederholte Fällung mit neutralem kohlensauren Ammoniak die beigemischten Erden gänzlich entfernt waren. — Die Menge des Eisenoxyduls wurde durch Digeriren des Thonpulvers mit Salzsäure bei abgeschlossener Luft und nachheriges Titriren mit Chamäleon bestimmt.

Im Allgemeinen geht aus den in den nachfolgenden Tabellen A und B mitgetheilten Analysen hervor, dass die Zusammensetzungsweise dieser sechs Thone mit etwaiger Ausnahme von Nr. 5 und Nr. 3, eine ähnliche ist.

Hebt man unter den Thonen die beiden strengflüssigsten, Nr. 1 und 2, hervor, so sind sie auch die verhältnissmässig *thonerdehaltigsten*, selbst wenn man (vergl. d der Tabelle B) das Verhältniss der Gesammtmenge der Kieselerde zur Thonerde, abgesehen von der untergeordneten Menge der übrigen Basen und nach Abzug des Glühverlustes, in Betracht zieht. Die *Gesammtmenge* der Kieselsäure ist aber für einen feuerfesten Thon, dessen Werth nach seinem endgültigen Verhalten im Feuer geschätzt wird, schliesslich stets entscheidend.

Setzt man demzufolge (vergl. e der Tabelle B) die Gesammtmenge der Kieselsäure = 100, so beträgt die Thonerde bei dem Thon Nr. 1 50,96, bei dem Thon Nr. 2 aber ,63 und bei dem besten schottischen Thon *selbst* 81,32.

n Thone.

		Garnkirker Thon = 1 = 2		
Strengfl Bindever				
	Mittel daraus.	α	β	Mittel daraus.
Thonerde	27,40	36,20	35,76	35,98
Kieselsäure, chemisch gebunden	33,70	39,04	40,20	39,63
Kieselsäure, als Sand	28 / 26,45 } 60,15	4,76 } 43,8	4,50 } 44,7	4,63 } 44,26
Eisenoxyd	0,72	0,90	1,10	1,00
Eisenoxydul	0,21 } 2,43	—	—	— } 3,02
Kalk	0,10	0,46	0,38	0,42
Alkalien	1,40	1,80	1,40	1,60
Magnesia	0,34	0,82	0,87	0,85
Glühverlust	8,00 d)	14,99	15,00	14,99 f)
	98,32	98,97	99,21	99,10

n Thone.

Thonerde	27,87		36,32
Kieselsäure, chemisch gebunden	34,28		40,00
Kieselsäure, als Sand	26,91		4,67
Eisenoxyd	0,73		1,00
Eisenoxydul	0,21		—
Kalk	0,10		0,42
Alkalien	1,42		1,61
Magnesia	0,34		0,85
Glühverlust	8,14		15,13
	100,00		100,00

*) Gesammtm rat ausziehen bei Thon 1 — 0,45 Proc., bei Thon 6 — 0,59 Proc. und bei dem

**) Gesammtr

a) Was

b) Was

c) Was

d) Was

e) Was

f) Darir

Ausserdem en 3 und 4 enthielten Spuren von Kupfer.

er Kieselsäure und derjenigen der flussbildenden ien.

No. 4.	No. 5.	No. 6.	Garnkirker Thon.
27,99	22,30	27,87	36,32
56,98	67,60	61,19	44,67
4,55	2,19	2,46	3,03

r Kieselsäure und derjenigen der flussbildenden ihverlustes.

31,11	24,04	30,34	42,80
63,34	72,91	66,62	52,63
5,05	2,36	2,67	3,57
0,50	0,69	0,37	1,00
100,00	100,00	100,00	100,00

Thonerde nach Abzug des Glühverlustes und gten Basen.

. . .	. . .	. . .	= 100
49,12	32,97	45,54	81,32

tion.

nach Abzug des Sandes.

35,57	38,36	38,15	39,99
45,37	44,26	46,91	44,05
0,77	0,86	0,99	1,10
0,56	0,69	0,28	—
0,35	0,14	0,13	0,46
4,08	2,08	1,94	1,77
0,57	1,10	0,46	0,94
12,73	12,51	11,14	11,69*
100,00	100,00	100,00	100,00

selsäure, der Thonerde und des Wassers.

O	O	O	O
45,37—23,56	44,26—22,98	46,91—24,36	44,05—22,87
35,57—16,63	38,36—17,93	38,15—17,83	39,99—18,69
12,73—11,31	12,51—11,12	11,14— 9,90	11,69—10,39

nd der Thonerde nach Abzug des Glühverlustes.

O	O	O	O
63,34—32,89	*72,91—37,86*	66,62—34,59	52,63—27,33
31,11—14,54	*24,04—11,24*	30,34—14,18	42,80—20,01

Der Thon Nr. 2, wiewohl er weniger strengflüssig, wenn auch nur um ein Geringes, ist dennoch thonerdehaltiger, eine Ausnahme von dem in Rede stehenden Gesetze, welche aber durch die doppelt so grosse Menge an flussbildenden Basen sich genügend erklären dürfte.

Andererseits steht den übrigen Analysen zufolge *keineswegs* die Ab- oder Zunahme der flussbildenden Basen in *unbedingtem* Zusammenhange mit der Strengflüssigkeit. So enthält gerade der weit strengflüssigste, der Garnkirker Thon, eine grössere Menge an flussbildenden Bestandtheilen, und der leichtflüssigste Thon, Nr. 6, keineswegs dieselben in *grösster* Menge.

Will man die Zusammensetzung des Thones Nr. 5, der wenig strengflüssig, als Beweis für das aufgestellte Gesetz in umgekehrter Weise gelten lassen, so ist bemerkenswerth, dass er die *geringste Menge Thonerde* (auf 100 Kieselsäure nur 32,97 Thonerde) enthält.

Um wo möglich herauszufinden, worin zwischen den in ihrer Zusammensetzung im Ganzen sehr ähnlichen, und doch hinsichtlich der Strengflüssigkeit eben so verschiedenen Thonen, Nr. 1 und Nr. 6, die analytischen Kennzeichen liegen, erschien es nicht uninteressant von beiden die Analysen sorgfältigst zu wiederholen, um aus Durchschnittszahlen Schlüsse ziehen zu können.

Da im Ganzen die Resultate für die Thone Nr. 1 und Nr. 6, die beide *genau* in *derselben* Weise analysirt wurden, annähernd stimmen, so ist es bei Annahme einer wenigstens relativen Zuverlässigkeit gestattet, folgende sich darbietende vier Gesichtspunkte aufzustellen:

1) Bei dem Thon Nr. 1 findet sich *mehr* Thonerde als bei dem Thon Nr. 6, und zwar in absoluter wie relativer Hinsicht.

2) Bei dem Thon 1 findet sich *weniger* Sand mechanisch beigemengt.

3) Die Menge der flussbildenden Bestandtheile ist bei dem Thon 1 eine *geringere*.

4) Der Wassergehalt ist bei dem Thon 1 ein *grösserer*. — Die Menge der freien Kieselsäure oder der durch kochende *Sodalösung ausziehbaren ist* bei Thon 1 eine geringere als

bei Thon 6, noch weniger beträgt sie bei dem Garnkirker Thon.

Will man diese Resultate, die für den *belgischen* Thon und *solche*, die ihm ähnlich, maassgebend sein dürften, *allgemein* ausdrücken, so lässt sich daraus folgern:

Von zwei oder mehreren Thonen, die übrigens einander in der Zusammensetzung sehr ähnlich, ist derjenige der strengflüssigere, welcher

1) *der thonerdehaltigere,*

2) *am wenigsten Sand mechanisch beigemengt enthält;*

3) *wird der strengflüssigere auch weniger flussbildende Bestandtheile enthalten, doch ist dabei zu beachten, dass deren nachtheilige Wirkung eine qualitativ verschiedene,* und

4) *dürfte der grössere Wassergehalt auf eine grössere Strengflüssigkeit* deuten*).

Um nicht den Vorwurf der Einseitigkeit oder Voreiligkeit zu verdienen, wovor ich mich um so mehr bewahren möchte, je grösser die Verschiedenartigkeit des Vorkommens der Thone, wie deren Zusammensetzung und Eigenschaften, behalte ich mir *ausdrücklich* vor, die genannten Ergebnisse noch weiter und umfassender zu verfolgen.

Soll eine Formel für vorstehende Thone aufgestellt werden und vergleicht man zu dem Zwecke die Sauerstoffmengen zwischen Kieselsäure, Thonerde und Wasser, und zwar nach Abzuz des Sandes, so ergeben sich die unter lit. g der Tabelle B angeführten und bezeichneten Zahlen.

Setzt man die Sauerstoffmenge der Kieselsäure = 4, so erhält man für den Thon

	Kieselsäure.	Thonerde.	Wasser.
Nr. 1.	4	3,24	1,94
Nr. 2.	4	3,00	1,59
Nr. 3.	4	3,40	1,89
Nr. 4.	4	2,84	1,92
Nr. 5.	4	3,12	1,93
Nr. 6.	4	2,92	1,63
Garnkirk Thon	4	3,27	1,82

*) In Betreff des Sandgehaltes oder der Kieselsäure überhaupt, dieses nach H. Rose in seinen Eigenschaften mehrfach räthselhaften Körpers giebt es einige Erscheinungen, die auch in feuerfester Hinsicht auf eine gewisse Abhängigkeit von den verschiedenen Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen oder krystallinischen, deuten.

Es dürfte hiernach das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure und desjenigen in der Thonerde sein 4 : 3 oder 12 : 9, und die kieselsaure Thonerde ist somit in diesen Thonen eine *basische* und hat die Formel $3.Al_2O_3, 4.SiO_3$.

Nimmt man die Sauerstoffmenge im Wasser zu $\frac{2}{3}$ der in der Thonerde enthaltenen an, so erhalten wir demnach die Formel

$$3.Al_2O_3, 4.SiO_3 + 6.HO,$$

was genau entspricht der von Brogniart und Malaguti für den Kaolin aufgestellten Formel.

Bekanntlich fand Fresenius bei seinen ausgezeichneten Untersuchungen von fünf *nahe bei einander* vorkommenden Thonen aus dem Nassauischen, dass der reine Thon *neutrale* kieselsaure Thonerde, während Forchhammer und A. Terreil gleichfalls eine *basische* Formel

$$(2.Al_2O_3, 3.SiO_3 + 6.HO)$$

aufstellten.

Es bestehen demnach bis jetzt *drei bis vier verschiedene* Formeln für die Thone, welche dem Vorkommen dieses ungemein, namentlich durch alle sedimentären Formationen bis in die jüngsten Alluvionen verbreiteten sehr verschiedenartigen, bald mehr bald weniger fortgeschrittenen Endzersetzungsproductes, entsprechen dürften.

Fasst man die Sauerstoffmengen der *Gesammtmenge* der Kieselsäure zur Thonerde, nach Abzug des Glühverlustes, ins Auge — ein Verhältniss, das, wenn auch nicht zur Aufstellung einer Formel berechtigt, doch im Feuer endgültig maassgebend ist — so ergeben sich die sub lit. h der Tabelle berechneten Zahlen.

Setzt man die Sauerstoffmenge der Kieselsäure = 2, so erhält man:

	Kieselsäure.	Thonerde.
Nr. 1.	2	0,92
Nr. 2.	2	0,96
Nr. 3.	2	0,74
Nr. 4.	2	0,88
Nr. 5.	2	0,58
Nr. 6.	2	0,82
Garnkirk Thon	2	1,43
oder	3	2,13

Im Allgemeinen ergiebt sich hieraus, mit Ausnahme des Garnkirker Thons, dass wir es schliesslich im Feuer mit *neutraler* oder gar *saurer kieselsaurer Thonerde* zu thun haben, woraus sich erklärt und gerade beweisen lässt, warum wir die genannten belgischen Thone im Gegensatze zu den Steinkohlenthonen nicht zu den *ausgezeichnetsten* feuerfesten Thonen rechnen können.

Die strengflüssigsten Thone, Nr. 1 und 2, bilden, besonders wenn wir den übrigen Basen einen Theil der Kieselsäure zumessen, alle Kieselsäure mit der Thonerde in chemischer Verbindung gedacht, wenigstens neutrale Verbindungen.

Bei dem schottischen Thone haben wir *selbst* in *diesem* Falle ganz entschieden eine *basisch-kieselsaure* Thonerde vor uns, eine Erklärung für die einzige Vorzüglichkeit dieses schottischen Thones in feuerfester Hinsicht, und gleichzeitig ein Beweis für das aufgestellte Gesetz, der nicht gering in die Wagschale fallen dürfte.

Versucht man aus den verschiedenen, in der Literatur sich vorfindenden Analysen von feuerfesten Thonen das gewonnene Resultat darzuthun, so erscheint hier in der That Thür und Thor geöffnet für *jedwede fast beliebige* Behauptung.

Wir finden unter den als höchst feuerfest gerühmten Thonen die allerverschiedenartigste Zusammensetzungsweise, namentlich was das relative Verhältniss zwischen der Kiesel- und Thonerde angeht, wovon erstere jedoch im Ganzen einer meist vorherrschenden Bestimmung sich zu erfreuen scheint. Abgesehen von manchen darunter befindlichen älteren und unsicheren Analysen, gehört nicht nur eine genaue Silicatanalyse, wie allbekannt und häufig auch deren Ausführung, und besonders die scharfe Scheidung der Kieselerde von der Thonerde, nicht zu den *leichten* Aufgaben der analytischen Chemie, sondern die Bestimmung der einen *auf Kosten* der anderen, ist wohl abhängig von der Uebung des Analytikers. Ferner sind es noch andere Umstände, die das Auffinden einer Gesetzmässigkeit unter dieser wirklichen und scheinbar noch grösseren Verwirrung, erschweren.

Das Beurtheilungsmaass für die feuerfesten Thone ist ein ausserordentlich variirendes. Die gestellten Anforderun-

gen sind höchst verschiedenartig und je nach den Umständen, unter denen ein Thon geprüft worden ist, fällt die Entscheidung sehr wechselnd aus. Anderntheils ist die Verschiedenartigkeit der Thone selbst in demselben Lager meist gross genug, um beliebige Proben, je nach dem leitenden Vorurtheil entnehmen zu können, und mag daher auch der Zufall seine Rolle mitspielen.

Ich werde mich daher auf *berühmte* und *allgemeiner* bekannte feuerfeste Thone oder auch Fabrikate daraus beschränken, worunter von bewährten Analytikern untersuchte sind.

Vorerst hebe ich die Analyse eines englischen feuerfesten Steines von Fresenius hervor.

Die Analyse 1) der Zusammensetzung des ganzen Steines und 2) der darin enthaltenen Chamotte ergab:

	1.	2.
Kieselsäure	54,63	47,98
Thonerde	40,27	46,94
Eisenoxyd	2,67	2,94
Kalk	1,53	2,32
Magnesia	1,03	Spur
	100,13	100,18

Berechnet man aus beiden Bestimmungen die Sauerstoffmenge der Kieselsäure und der Thonerde, so ergiebt

	1.	O	2.	O
Kieselsäure	54,63	— 28,37	47,98	— 24,91
Thonerde	40,27	— 18,82	46,94	— 21,94

Ohne *allen* Zweifel bestand demnach der zur Grundmasse dieses Steins (wovon mir zufällig Stücke zu Händen gekommen sind, welche denselben als ausgezeichnet strengflüssig, gleich den *bestbekannten* schottischen feuerfesten Steinproben erwiesen) und noch mehr der zur Chamotte verwendete Thon aus *basisch*-kieselsaurer Thonerde.

Unter den *besten feuerfesten* Thonen Englands und Schottlands finden sich überhaupt mehrere *basische* Thonsilicate.

So enthalten 1) der Thon von Stannington bei Sheffield, analysirt a) von Le Play und b) von Humbly, 2) von Brierley Hill, Staffordshire, erste Qualität, analysirt von T. H. Henry, 3) von Poole, Dorsetshire, analysirt von Weston, 4) der Chinathon, Koalinit aus Cornwall, analysirt

von R. A. Cooper, 5) von Stourbridge, analysirt a) von Le Play und b) von Salvetat, und 6) von Grangemouth, analysirt von Penny, Sorte a.

	1.		2.	3.
	a. O	b. O	O	O
Thonerde	40,9—19,12	34,47—16,11	30,40—14,21	32,11—15,01
Kieselsäure (im Ganzen)	42,0—21,80	48,04—24,94	51,80—26,90	48,99—24,44

	4.	5.		6.
	O	a. O	b. O	O
Thonerde	39,74—18,58	38,8—18,14	28,77—13,45	35,65—16,66
Kieselsäure (im Ganzen)	46,32—24,05	46,1—23,94	45,25—23,49	62,85—32,63

Da die *doppelte* Sauerstoffmenge der Kieselsäure im Gegensatz zu derjenigen der Thonerde der *neutralen* Verbindung entspricht, so gehören sämmtliche genannte Thone, ungeachtet der Angabe der Kieselsäure *nur in der Gesammtmenge*, zu den mehr oder weniger *basischen*.

Unter den belgischen Thonen besteht der von Maizerouille, welcher wegen seiner grossen Strengflüssigkeit besonders geschätzt wird, analysirt von Coste, aus:

	O
Thonerde	33,0—15,42
Kieselsäure (im Ganzen)	56,0—29,08

Unter bekannteren Thonen enthielt der hessische Thon von Gross-Almerode, analysirt a) von Berthier und b) von Salvetat:

	a. O	b. O
Thonerde	34,9—16,31	34,37—16,07
Kieselsäure (im Ganzen)	46,5—24,14	47,50—24,66

Ferner der Passauer Thon, analysirt a) von Forchhammer, b) von Fuchs und c) von Salvetat:

	a. O	b. O	c. O
Thonerde	33,56—15,69	35,93—16,80	28,10—13,14
Kieselsäure (im Ganzen)	43,30—22,48	43,65—22,66	45,79—23,77

Ferner unter den böhmischen Thonen die Porcellanerde von Gieshübl bei Carlsbad, analysirt von Joh. Czjzek im k. k. polytechnischen Institute zu Wien:

	O
Thonerde	37,99—17,76
Kieselsäure (im Ganzen)	47,50—24,66

Unter den französischen Thonen finden sich gleichfalls solche, so die Thone von:

	Abondant.	Montunis (Saone u. Loire).	Journay.
	O	O	O
Thonerde	40,0 – 18,7	45,0—21,0	31,0—14,5
Kieselsäure (im Ganzen)	52,0—27,0	55,0—28,6	53,0—27,5

Schliesslich erwähne ich noch die Analysen verschiedener, wenn auch weniger bekannten Kaoline und eines rothen Thones der Provinz Almeria in Spanien, analysirt von Terreil:

	Kaolin von Almanzor.	Kaolin von Moabdil.	Gewöhnlicher rother Thon.	Sehr feiner rother Thon.
	O	O	O	O
Thonerde	31,07– 14,52	30,13—14,08	35,42 – 16,56	48,26—22,56
Kieselsäure (im Ganzen)	37,99—19,72	47,17—24,49	26,84—13,94	15,17— 7,88

A. Terreil bemerkt von dem rothen Thon, dass er sich durch seine Zusammensetzung von den gewöhnlichen Thonen unterscheide; er enthalte viel Thonerde und wenig Kieselerde, daher er im höchsten Grade feuerbeständig sei.

Unter den vielen *herrschenden entgegengesetzten* Ansichten, welche der Kieselerde die *Hauptrolle* beimessen, steht die ausgesprochene vereinzelt da, woran sich nur wenige ähnliche, so von Leschen und Andeutungen von Anderen, anschliessen.

Verhältnissmässig kommen demnach unter den wegen der ausgezeichnetsten Feuerfestigkeit sehr gesuchten englischen Thonen die meisten *basischen* Thonsilicate vor; wir finden jedoch auch solche, und gerade unter den berühmten, in Deutschland, in Böhmen, in Belgien, in Frankreich etc.

In der Gusstahlfabrikation, welche im Allgemeinen die *höchsten* Anforderungen an die feuerfesten Thone stellt, sind es vornehmlich *die angeführten* Thone oder diesen ähnliche, welche man aufsucht, und es steht erfahrungsmässig fest, dass diejenigen, welche *sandhaltig* verwerflich sind.

Ueberhaupt, gehen wir die im Handel vorkommenden Thone durch, so sind die fetten, d. h. die in der Regel thonerdehaltigeren, auch die gesuchteren, und häufig besteht der Unterschied in der ersten und zweiten Sorte eines Thones nur darin, dass letztere mehr Sand und resp. mehr

Kieselerde enthält. Auch in einigen Preiscouranten von Fabriken feuerfester Steine sind es die reinen Chamottsteine zum Unterschiede von solchen aus sandhaltigem Material, welche für die Anwendung in den grössten Hitzegraden besonders empfohlen werden.

Die bekannte Thonverbesserung, nicht blos in plastischer, homogener, sondern auch in feuerfester Hinsicht, durch Einsumpfen und noch mehr die sogenannte Fäulung (mittelst Jauche und Moorwasser), wobei nach den evidenten analytischen Bestätigungen von Vohl die Alkalien sowohl, wie ein *grosser Theil der Kieselsäure* in löslicher Form austreten, also die Thone thonerdereicher werden, erklärt sich mit Hülfe des gefundenen Gesetzes überraschend einfach.

Eine Verminderung des Alkaligehaltes, sofern derselbe Procente beträgt, ist jedenfalls in Betracht zu ziehen; jedoch eine gleichzeitige relative Anhäufung der Thonerde durch organische Zersetzungsprocesse ist ein günstiger Umstand, welcher bei der Bildung der Thone der Steinkohlenformation, *den unbestritten strengflüssigsten*, wirksam gewesen sein möchte.

Für die Annahme, dass manche Thone aus einem Gemenge von Thonerdesilicat und Thonerdehydrat bestehen, sprechen einige analytische Erfahrungen. Der grosse Wassergehalt mancher Thone und die verschiedene Zersetzbarkeit derselben durch Salzsäure ist bekannt; beide Verhältnisse dürften zunehmen mit dem Gehalte an Thonerdehydrat, und in der That scheint es im Ganzen, dass die strengflüssigeren Thone die wasserhaltigeren und die zersetzbareren sind.

Vergleichen wir im Mineralreiche die Schmelzbarkeit der krystallisirt vorkommenden Thonsilicate unter sich, so sind die *thonerdehaltigsten* auch die *strengflüssigsten*, und zwar in *zunehmendem* Verhältniss mit dem *grösseren* Thonerdegehalte.

Hierher gehören der Andalusit, Cyanit, Chiastolith und Diaspor und einige ähnliche nur sehr vereinzelt vorkommende Mineralien.

Bekannt ist die Unschmelzbarkeit des Cyanits vor dem Löthrohr. Solcher vom Greiner in Tyrol, der nach der Analyse von Jacobson aus

Thonerde	62,60
Kieselsäure	37,30
Eisenoxyd	1,08
	100,98

besteht, der bestimmten Gusstahlschmelzhitze ausgesetzt, hielt sich *ohne* Zeichen von Schmelzung. Wurde die Temperatur höher gesteigert, so begann die Probe mit Beibehaltung der Form ein wenig zusammenzufritten, und erst bei noch grösserer Steigerung des Hitzegrades bis zur völligen Schmelzhitze des Schmiedeeisens (wie oben controlirt) begann die Masse porcellanartig dicht zu werden. — Als man den Cyanit längere Zeit mit Salzsäure digerirte, wurde Thonerde mit einer geringen Menge Eisen nebst Kalk ausgezogen, und die Strengflüssigkeit schien noch ein wenig zugenommen zu haben.

Etwas weniger strengflüssig verhält sich der Andalusit, wovon eine Probe des Vorkommens auf der Lisenzer Alp in Tirol, analysirt von Bunsen, geprüft wurde. Bunsen fand:

Thonerde	58,62
Kieselerde	40,17
Manganoxyd	0,51
Kalk	0,28
	99,58

In Gusstahlschmelzhitze hielt sich derselbe *ohne* Zeichen von Schmelzung, aber in der Schmelzhitze des Schmiedeeisens sinterte die Probe zur dichten, porcellanartigen, schneeweissen Masse zusammen mit Beibehaltung der Formen. Die Probe wurde der Mitte eines Krystalls, mit Entfernung der anhaftenden äusseren Glimmerblättchen entnommen.

Als man sie mit Salzsäure längere Zeit digerirte, wurde nicht wenig Thonerde mit einer geringen Menge Eisen nebst Kalk ausgezogen, wodurch die Strengflüssigkeit nicht zugenommen hatte.

Ganz ähnlich dem Andalusit verhält sich der Chiastolith.

Am strengflüssigsten, in Uebereinstimmung mit dem *grössten* Thonerdegehalte, zeigte sich der Diaspor, und zwar der vorher durch Salzsäure gereinigte.

Zu meinen Versuchen diente eine Probe aus der Gegend von Katharinenburg am Ural, der nach der Analyse von Dufrenoy besteht aus:

Thonerde	74,66
Wasser	14,58
Eisenoxyd	4,51
Kieselsäure	2,90
Kalk	1,64
	98,29

Als das Mineral, welches schon durch seine starkgelbe Farbe den Eisengehalt zu erkennen giebt, der Gusstahlschmelzhitze ausgesetzt wurde, hielt sich die Masse im Ganzen ohne Zeichen von Schmelzung; doch liessen sich, unter der Lupe betrachtet, zahlreiche kleine Flusspünktchen wahrnehmen. Wurde durch längeres Digeriren mit Salzsäure das Eisen entfernt nebst einer geringen Menge Thonerde und Kalk, so hielt die weiss gewordene Probe die *Schmelzhitze des Schmiedeeisens* aus *ohne Zeichen* von Schmelzung. Aussen war die Probe, wie auf dem Bruche noch körnig, erdig, und verhielt sich fast gleich der gleichzeitig mitgeglühten reinen Thonerde.

Verglichen mit dem reinen Mono-Thonerdesilicat, verhält sich schon der Andalusit strengflüssiger, und um so mehr der Cyanit und der gereinigte Diaspor.

Das Ergebniss vorstehender gesammter Versuche und Belege dürfte demnach, kurz ausgedrückt, sein:

Das Wesen der Feuerbeständigkeit der Thone besteht in deren Thonerdegehalt.

Einzig *diese* Beantwortung der gestellten Aufgabe ergiebt sich nothwendig, wenn wir uns, von dem bisherigen, vornehmlich *relativen*, oder einem gar *einseitigen* Standpunkte absehend, auf einen mehr *absoluten* und *allgemeinen* stellen.

Ist z. B. die Behauptung, dass durch Kieselsäurezusatz die Strengflüssigkeit eines Thones zu erhöhen sei, eine nicht unrichtige, so hat sie doch nur eine *durchaus relative* Gültigkeit, d. h. nur für so lange ist sie geltend, als der

Beurtheilende keinen wesentlich höheren Hitzegrad als Gusstahlschmelzhitze anwendet.

Einleuchtend ist, dass für die Praxis und deren Zwecke in vielen Fällen dieser relative Standpunkt genügt, wozu häufig noch ökonomische, locale oder gewisse technisch-praktische Verhältnisse als bestimmend kommen, und daher andere Fragen maassgebend sind. Die technisch-praktische Frage, wie verhalten sich die basischen Thonsilicate im Gegensatze zu den neutralen und den sauren, zu anderen Flüssen, ist gleichfalls, wie wichtig sie auch ist, eine relative.

Modificiren ferner die sogenannten flussbildenden Bestandtheile die Güte eines feuerfesten Thones, so sind sie nur in *beschränkter* Weise *entscheidend.*

Fragt man dagegen *absolut* und abgesehen von *nur relativen* Beschränkungen, welches Thonsilicat hält den *höchsten* und *andauerndsten* Hitzegrad aus, ohne zu schmelzen, so ist positiv zu antworten: *dasjenige, welches den grössten Thonerdegehalt hat.*

So ist das basische Thonsilicat strengflüssiger als das neutrale (einfache), und das saure ist leichtflüssiger als das neutrale.

Ehrenbreitstein am Rhein, den 10. August 1863.

IV.

Ueber das gelbe und weisse Hydrat der Wolframsäure.

Von

C. D. Braun.

Vor mehreren Jahren hatte ich Gelegenheit, in dem Laboratorium des Herrn Professor Otto in Braunschweig mich mit dem Studium der Wolframsäure zu befassen, und machte schon damals die Beobachtung, dass das weisse

wie das gelbe Hydrat der Wolframsäure nach andauerndem Trocknen über Schwefelsäure gleiche Zusammensetzung besitzen, nämlich auf 1 Aeq. WO_3 1 Aeq. HO enthalten. Die damals nicht weiter fortgesetzten Untersuchungen habe ich später wieder aufgenommen und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

A. Riche*) giebt schon an, dass das aus den Alkalisalzen durch Säuren in der Kälte gefällte weisse Wolframsäurehydrat lufttrocken die Zusammensetzung $WO_3, 2.HO$ besitzt, und diese Beobachtung fand ich auch vollkommen bestätigt. Zur Analyse wurde das längere Zeit an der Luft getrocknete Hydrat mehrmals zwischen Filtrirpapier ausgepresst.

0,419 Grm. lieferten im Platintiegel über einer Bunsen'schen Gaslampe geglüht 0,3625 Grm. Wolframsäureanhydrid als Rückstand und gaben 0,0565 Grm. Wasser ab.

0,681 Grm. gaben 0,091 Grm. Wasser und hinterliessen 0,59 Grm. Rückstand.

0,500 gaben 0,066 Grm. Wasser und 0,434 Grm. Rückstand.

Aus diesen Versuchen berechnet sich für das lufttrockne, weisse Hydrat die Formel $WO_3, 2.HO$.

		Berechnet**).		Gefunden.		
				I.	II.	III.
WO_3	1	117,4	86,71	86,52	86,64	86,80
HO	2	18,0	13,29	13,48	13,36	13,20
		135,4	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird das lufttrockne, weisse Wolframsäurehydrat 14 Tage im Trockenbade über englische Schwefelsäure gesetzt, so entzieht die Schwefelsäure noch 1 Aeq. Wasser und es hinterbleibt das Hydrat WO_3, HO, wie folgende Versuche zeigen:

1,5248 Grm. des so getrockneten Hydrates gaben beim Glühen 0,1028 Grm. Wasser ab und hinterliessen 1,422 Grm. gelbes Anhydrid.

---

*) *Ann. de chim. et de phys. L, 5.*

**) Das Aequivalentgewicht des Wolframs wurde nach der Bestimmung von Bernoulli zu 93,4 angenommen.

0,930 Grm. lieferten 0,065 Grm. Wasser.
0,734 „ „ 0,052 „ „

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
WO_3	1	117,4	92,88	93,26	93,01	92,92
HO	1	9,0	7,12	6,74	6,99	7,08
		126,4	100,00	100,00	100,00	100,00

Im Mittel wurde der Gehalt an Wasser somit zu 6,94 p.C. gefunden. Das auf diese Weise erhaltene Hydrat hat daher ganz dieselbe Zusammensetzung wie das lufttrockne gelbe Hydrat der Wolframsäure, es unterscheidet sich von diesem nur durch seine Farbe. Lässt man dieses weisse Wolframsäurehydrat auch noch längere Zeit, Wochen, ja Monate über Schwefelsäure stehen, so vermag diese kein Wasser mehr zu entziehen. Zur Entscheidung der Frage, ob das gelbe lufttrockne Wolframsäurehydrat über Schwefelsäure im Trockenbade noch Wasser abgiebt, habe ich, verschiedene Versuche angestellt:

2,168 Grm. wurden mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet und dann geglüht; es hinterblieben 2,004 Grm. gelbes Anhydrid und traten 0,164 Grm. Wasser aus.

1,350 Grm. 8 Tage über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 1,251 Grm. WO_3 und 0,099 Grm. HO.

1,003 Grm. lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,930 Grm. WO_3 und 0,073 Grm. HO.

0,907 Grm. gaben 0,837 Grm. WO_3 und 0,070 HO.

Hieraus geht hervor, dass dem gelben Hydrate im Schwefelsäuretrockenbade kein Wasser mehr entzogen wird, denn nach der Analyse hatte das getrocknete gelbe Hydrat die Zusammensetzung: WO_3,HO, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

		Berechnet.		Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
WO_3	1	117,4	92,88	92,43	92,67	92,72	92,28
HO	2	9,0	7,12	7,57	7,33	7,18	7,72
		126,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird dieses gelbe Hydrat jedoch längere Zeit einer Temperatur von 100—110° C. ausgesetzt, so giebt es noch ½ Aeq. Wasser ab und es entsteht ein Wolframsäurehydrat,

welches auf 2 Aeq. Wolframsäure 1 Aeq. Wasser enthält: $2.WO_3 + HO$.

3,986 Grm. lieferten so bei 100—110° C. getrocknet ein Hydrat, welches 3,811 Grm. von der angewandten Menge betrug; geglüht gab dieses noch 0,147 Grm. Wasser ab.

2,500 Grm. auf gleiche Weise behandelt, hinterliessen bei 100—110° C. 2,410 Grm., welche beim Glühen noch 0,091 Grm. Wasser verloren.

Das weisse Wolframsäurehydrat, HO, WO_3, verhält sich ganz analog. Bei der angegebenen Temperatur getrocknet, entsteht ebenfalls gelbes Wolframsäurehydrat von der Formel: $2.WO_3 + HO$.

0,850 Grm. des bei 100—110° C. getrockneten weissen Hydrates lieferten beim Glühen 0,031 Grm. Wasser und hinterliessen 0,819 Grm. Wolframsäureanhydrid (II.).

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.		II.
WO_3	2	234,8	96,31	96,15	96,23	96,35
HO	1	9,0	3,69	3,85	3,77	3,65
		243,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Die gewöhnliche Wolframsäure bildet, wie sich aus diesen Untersuchungen ergiebt, vier Hydrate:

1) Weisses Wolframsäurehydrat, $2.HO, WO_3$.
2) „ „ HO, WO_3.
3) gelbes „ HO, WO_3.
4) „ „ $HO, 2.WO_3$.

Diesen Hydraten entsprechen auch verschiedene Salze der Wolframsäure. So kennen wir z. B. die im rhombischen Systeme krystallisirenden Salze des Kobalts und Nickels, von der Formel CoO, WO_3 und NiO, WO_3 (H. Schultze) etc., welche also dem Hydrate HO, WO_3 entsprechen, ferner das bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von einfach-wolframsaurem Kali sich in perlmutterglänzenden Krystallen abscheidende saure wolframsaure Kali, von der Formel $KO, 2.WO_3 + 3.HO$ (Riche), welches also die dem zweiten gelben Hydrate $HO, 2.WO_3$ entsprechende Kaliverbindung darstellt.

Wiesbaden, im December 1863.

V.

Zur Geschichte der sauerstoffhaltigen Radicale.

Von

Dr. **Eduard Lippmann.**

Die klassische Untersuchung der Benzoësäure und ihrer Derivate durch Liebig und Wöhler hatte die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale zur Folge. Mit dem Fortschreiten der organischen Chemie, mit der Entdeckung neuer Thatsachen wie z. B. der Substitution hat sich der Begriff des Radicals mannigfaltig geändert, bis Gerhardt und Williamson durch dessen Verschmelzen mit der Typenlehre einen nicht wegzuläugnenden Fortschritt derselben erzielten.

Neuere Ansichten bezeichnen den Begriff des Radicals als variabel nach der jeweiligen Reaction der Verbindungen, so dass jede von dieser unangegriffene Atomgruppe als Radical betrachtet werden kann. Obgleich nun die wirkliche Existenz sauerstoffhaltiger Radicale wie Benzoyl oder Acetyl nur für einzelne Reactionen der entsprechenden Derivate nach den angedeuteten neueren Ansichten, von jener Bedeutung ist, welche ihr Berzelius zuschrieb, so hat man doch in neuerer Zeit Versuche gemacht, diese Atomgruppen zu isoliren. Ich erwähne hier nur die Versuche von Chiozza*), Freund**) und Olewinsky***).

In der Absicht, mir Aufschluss über die Existenz solcher sauerstoffhaltiger Radicale zu verschaffen, allenfalls ihre Eigenschaften wie Zersetzungen ausführlicher zu studiren, liess ich Natrium auf Bittermandelöl und auf das Product dieser Reaction Chlorbenzoyl einwirken. Bei der ersten Reaction nimmt unter den verschiedensten Bedingungen das Bittermandelöl nicht die zur Bildung von Ben-

*) *Ann. de chim. LXXXIV.*

**) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861.

***) *Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 33.*

zoylnatrium erforderliche Menge Natrium auf, sondern nur einen kleinen Theil derselben und bildet damit eine gelbliche Gallerte. Gleichzeitig findet reichliche Bildung brauner kohliger Materie statt.

Fügt man nun zu der gelben Natriumverbindung Chlorbenzoyl, so wird Chlornatrium abgeschieden und gleichzeitig findet sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel. Dasselbe wurde durch Digeriren mit kohlensaurem Natron in der Wärme von Chlorbenzoyl und Benzoësäure befreit. Durch Destillation kann es nicht von diesen Körpern getrennt werden, da beim Erwärmen totale Zersetzung eintritt. Ein gleichfalls ungünstiges Resultat gab der Versuch es durch Umkrystallisiren bei niederer Temperatur zu reinigen. Nachdem durch Digeriren mit saurem schwefligsauren Natron das Bittermandelöl entfernt war, wurde das Oel unter der Luftpumpe getrocknet und dann der Analyse unterworfen.

0,2561 Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6841 Kohlensäure und 0,1359 Wasser. Hieraus berechnen sich 72,8 p.C. C und 5,89 p.C. H, während die Formel $\frac{C_7H_5O}{C_7H_5O}$ 80 p.C. C und 47 p.C. H verlangt.

Ein weiterer Versuch zur Isolirung des Benzoyls wurde mit den nämlichen Materialien im Wasserbade mit aufgesetztem Kühlrohr gemacht. Diessmal wurde die atmosphärische Luft durch Aetherdampf vertrieben, indem das Natrium in eine ätherische Lösung von Bittermandelöl eingetragen wurde. Nachdem das Natrium verschwunden war, wurde Chlorbenzoyl in berechneter Menge zugefügt. Das gebildete Oel ward wie oben beschrieben gereinigt und der Analyse unterworfen.

0,2883 Substanz gaben nach Erdmann im Sauerstoffstrome verbrannt 0,8238 Kohlensäure und 0,1997 Wasser. Dieser Procentgehalt stimmt auffallend gut mit der Formel des Benzylalkohols C_7H_8O. Dieselbe verlangt 77,7 p.C. C und 7,4 p.C. H, während den erhaltenen Zahlen 77,9 p.C. C *und 7,7 p.C. H* entsprechen.

In der That besitzt auch das Oel einen angenehmen blumenartigen Geruch, den ihm sein Entdecker Cannizaro zuschreibt.

Es ist demnach unzweifelhaft, dass durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzoylnatrium nicht Benzoyl entsteht wie Olewinsky annahm, sondern Benzylalkohol und diese Reaction ein ganz analoges Product liefert wie die von Würtz und Friedel*) studirte Einwirkung von Wasserstoff auf die Aldehyde der Fettsäuren.

Ein Versuch, Chiozza's Cumyl auf analoge Weise durch Einwirkung von Chlorcuminyl auf Cumylnatrium zu gewinnen, lieferte ebenfalls ein negatives Resultat. Diese Versuche im Zusammenhalte mit der Thatsache, dass Freund bei der Analyse des von ihm für Butyryl angesprochenen Körpers mehrere Procente Kohlenstoff weniger erhielt als die Theorie verlangte, und dadurch keineswegs die Zweifel über die Natur dieses Körpers beseitigte, zeigen *dass die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale als isolirter Verbindungen höchst unwahrscheinlich ist.*

VI.
Notizen.

1) Thallium im Lepidolith und Glimmer.

Herr Professor Schrötter hat der Wiener Academie mitgetheilt, dass er das Thallium auch in dem Lepidolith aus Mähren und in dem Glimmer aus Zinnwald aufgefunden habe. Um das Vorhandensein dieses Metalls in den genannten Stoffen nachzuweisen, bedarf es keiner grossen Mengen derselben. Wurden nämlich die aus dem aufgeschlossenen Mineral erhaltenen, vom Kalium gereinigten Doppelchloride des Platins mit dem Rubidium, Cäsium und Thallium in Wasserstoffgas bei niedriger Temperatur reducirt, so genügt es, den möglichst gut ausgewaschenen Platinmohr mit Schwefelsäure zu behandeln, um durch aber-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIV, Heft 3.

maliges Auswaschen desselben eine Lösung zu erhalten, welche die so überaus charakterische Thalliumreaction sehr entschieden zeigt. Ueber die von Professor Schrötter befolgte sehr einfache Methode der Aufschliessung des Lepidoliths und der Glimmer wird derselbe nächstens eine Mittheilung machen.

---

2) Löwenzahnwurzel.

A. Vogl, Assistent beim Lehrfache der Naturgeschichte an der K. K. medic.-chirurg. Josephs-Academie, hat der Wiener Academie der Wissenschaften eine Abhandlung *über die Intercellularsubstanz und die Milchsaftgefässe in der Wurzel des gemeinen Löwenzahns* übergeben. — Die Wurzel des gemeinen Löwenzahns (*Taraxacum officinale* Wigg.) besitzt einen centralen Holzkörper, welcher von einer breiten fleischigen, stark milchenden Rinde umgeben ist. Untersucht man feine Schnitte aus der Wurzel mit verschiedenen chemischen Mitteln unter dem Mikroskope, so gelangt man zu dem Resultate, dass die in der Wurzel vorkommende Intercellularsubstanz grösstentheils aus Pectose bestehe, jener Substanz, welche auch im unreifen Obste und in den gelben und weissen Rüben vorkommt. Es lässt sich hierbei nachweisen, dass dieser Stoff keineswegs ein Secret, sondern ein Umwandlungsproduct der Cellulose der Zellmembranen ist. Diese Umwandlung ist eine chemische und schreitet von Aussen nach Innen fort. — Mit dieser Pectinmetamorphose im Zusammenhange steht die Entstehung der Milchsaftgefässe in der Löwenzahnwurzel. Die Milchsaftgefässe, wie sie hier auftreten, gehören vielleicht zu den verzweigtesten, die überhaupt in Pflanzen zu finden sind. Sie bilden Hauptstämme, welche, zu Bündeln vereinigt, die Rinde in zur Achse der Wurzel paralleler Richtung durchziehen. Diese Hauptstämme treiben eine Menge von Seitenzweigen bald als kurze quere Verbindungsäste, bald als mehr oder weniger lange, am Ende kolbig aufgetriebene oder im Gegentheil haarfein ausgezogene blinde Aeste; die einzelnen Bündel stehen in tangentialer Richtung in Verbindung und bilden

so grossartige netzförmige Systeme um den Holzkern. Ihre ersten Ursprünge aufsuchend gelangt man zu der Thatsache, dass ihre Hauptstämme durch Verschmelzung der sogenannten Leitzellen (Siebzellen), äusserst zarten, langgestreckten Zellen, welche die Milchsaftgefässbündel begleiten und wahrscheinlich das Organ der Rückleitung des in den Blättern assimilirten Saftes darstellen, entstehen. Diese Verschmelzung (Fusion) wird bedingt dadurch, dass die anfangs mehr oder weniger reinen Zellstoffmembranen der Leitzellen eine Umwandlung in Pectose erfahren.

---

3) Analysen verschiedener Sorten gediegenen Kupfers.

Zur Vergleichung mit den Verunreinigungen, welche das Kupfer des Handels zu besitzen pflegt (s. dies. Journ. LXXXVIII, 358) hat F. A. Abel (Chem. Soc. Journ. (2.) I, 89) einige Sorten gediegenen Kupfers auf die darin enthaltenen Beimengungen untersucht. Er fand folgendes:

Eine Platte *gediegenen Kupfers von Chile*, $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ Zoll dick, hier und da auf beiden Seiten mit Steatit, Chlorit und Eisenoxyd überkleidet, war auffallend rein. Sie enthielt nur kleine Spuren von Silber und Wismuth, nichts von Antimon, Arsen, Gold, Zinn und Blei. Diese Sorte ist in Chile unter dem Namen Charqui-Kupfer bekannt.

Zwei Sorten *gediegenen Kupfers von Minnesota* (Obere See). Die eine davon, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll dick, war von einer grösseren Masse losgemacht und schien völlig dicht, aber beim Zerschneiden fand sich eine beträchtliche Menge kleiner Hohlräume und Spalten durch die ganze Masse verbreitet, welche mit einem aus Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd bestehenden Mineral angefüllt waren; eine dieser Höhlungen war mit Silber in dendritischen Krystallen ausgekleidet. Ausser diesem enthielt das Kupfer kein anderes Metall und der Silbergehalt betrug etwa 0,56 p.C.

Die zweite Probe des Minnesota-Kupfers bestand aus Bruchstücken oder Knoten von 3—400 Grain Gewicht, anscheinend auf wässrigem Wege entstanden. Einer der grösseren Stücke war mit einer Silberader durchsetzt, die

etwa $\frac{1}{3}$ der Masse ausmachte. Auf einigen wenigen Stücken sassen kleine Quarzkrystalle, und die meisten enthielten Höhlungen, ausgekleidet mit einer weissen Substanz, die aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia bestand. Im Durchschnitt enthielt das Kupfer 0,002 p.C. Silber und eine Spur Blei, sonst kein anderes Metall.

Eine Probe *uralsches Kupfer* stammte von einem grossen Stück gediegenen Kupfers, welches auf der Ausstellung 1862 als Kirghisches (Sibirien) bezeichnet war. Dasselbe hatte eine Structur wie Honigwaben, deren Zellen mit einem eisenoxydhaltigen, durch Kupfercarbonat gefärbten sehr zerreiblichen Kalkspath angefüllt waren; zwischen seinen Spaltungsflächen fand sich hier und da etwas Kupferoxydul, ebenso zwischen ihm und dem Metall. Auch ein wenig Schwerspath fand sich in manchen Theilen des Stücks. Dieses Kupfer enthielt 0,034 p.C. Silber, 0,011 p.C. Wismuth, 1,28 p.C. Arsen und Spuren von Blei.

---

4) Nachweis des Arsens in Kupfer.

Um höchst geringe Mengen von Arsen in solchem Kupfer nachzuweisen, welches zur Reinsch'schen Probe dienen soll, empfiehlt W. Odling folgendes Verfahren (Journ. Chem. Soc. [2.] I. p. 247).

Man zerschneidet einige Gran des Metallblechs in feine Stücken, übergiesst sie in einer Retorte mit Salzsäure und so viel Eisenchlorid, dass das Doppelte vom Gewicht des Kupfers an Eisen vorhanden ist, und destillirt zur Trockne. In der mit etwas Wasser versehenen Vorlage verdichten sich Chlorarsen und Salzsäure, und diese Flüssigkeit wird entweder mit Schwefelwasserstoff oder reinem Kupfer auf Arsen geprüft. Man kann aus Vorsorge allenfalls den Retorteninhalt noch einmal mit Salzsäure abdestilliren. Es versteht sich von selbst, dass das Eisenchlorid frei von Arsen sein muss, und diess lässt sich sehr leicht erreichen, indem man es ein oder zwei Mal mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne abraucht.

---

5) Ueber das Vorkommen des Vanadins.

J. L. Phipson theilt die Analyse eines Raseneisenstein ähnlichen Minerals mit, welches aus Sachsen stammte und sich durch einen reichen Vanadingehalt auszeichnet (Journ. Chem. Soc. [2.] I, 244). Es besteht aus hirsekorngrossen runden, dichten Körnern von Eisenoxydhydrat, $\ddot{F}e_2\dot{H}_3$, welche durch ein eisenschüssiges Cement verkittet sind. Die Masse ist röthlichbraun, gepulvert gelbbraun und giebt vor dem Löthrohr die Reaction auf Titansäure, welche die der Vanadinsäure völlig maskirt. Die Analyse ergab in 100 Th.:

Wasser u. Organisches	12,60
Eisenoxyd	57,50
Thonerde	5,00
Vanadinsäure	1,90
Phosphorsäure	2,20
Titansäure	Spuren
Magnesia	0,30
Kalkerde	0,20
Kohlensäure	0,24
Quarz etc.	20,00
	99,94

Das eisenschüssige Cement enthält sämmtliche Thonerde, Kalk, Magnesia, Vanadin- und Phosphorsäure, während die Körner reiner Limonit sind. Der Verf. meint die Vanadinsäure sei als $\ddot{\ddot{V}}_2\ddot{\ddot{P}}_3$ anwesend, weil beide Säuren in dem Atomenverhältniss von 2 : 3 stehen. Der Verf. nennt dieses Erz mit solch reichem Vanadingehalt *Vanadiumocher*.

Die gleichzeitige Anwesenheit der Vanadinsäure neben Phosphorsäure erweckte die Vermuthung, dass in allen phosphorsäurehaltigen Eisenerzen und Thonen Vanadsäure zu vermuthen sei, und so weit der Verf. es versucht hat, ist die Vermuthung bestätigt. In mehreren Eisenerzen ist bekanntlich schon früher Vanadin von anderen Forschern gefunden und in den Thonen von Gentilly bei Paris neuerlich durch Beauvallet. Der Verf. fand:

1,62—1,90 p.C. Vanadsäure im obigen Vanadocher aus Sachsen.

0,92 p.C. im englischen rothen Hämatit.

0,40 p.C. *im englischen glimmerigen* (Oligist) Eisen-

0,07—0,46 im Gault-Thon (Sussex).

0,056—0,023 im London-Thon (London).

0,033 p.C. im weissen Thon von Ypres (Belgien).

Der Verf. hat beobachtet, dass das vanadinsaure Ammoniak am Licht und unter Wasser nach einigen Tagen ganz braun wird, indem es sich allmählich in saures Salz und zuletzt in wasserfreie Vanadinsäure verwandelt — eine in der That ungewöhnliche Zersetzung.

---

6) Ueber die Fabrikation des Chlors.

Wenn man nach Th. Schlösing (Compt. rend. t. LV, p. 284) auf das beim Glühen von salpetersaurem Manganoxydul zurückbleibende Ueberoxyd ein Gemenge aus Salpetersäure und Salzsäure einwirken lässt, so beobachtet man dass bei einem gewissen Grad von Concentration und Anwendung von Wärme Chlor gemengt mit den rothen Dämpfen des Königswassers entweicht, dass aber unter dieser Concentration beim Kochen nur Chlor entweicht, indem sich die Salpetersäure mit dem Oxyd verbindet und die Salzsäure in Chlor und Wasser zerfällt.

Andererseits giebt das salpetersaure Manganoxydul beim Glühen Ueberoxyd und salpetrige Dämpfe, welche letzteren in Berührung mit Luft und Wasser wieder in Salpetersäure übergeführt werden können.

Auf diesen Reactionen beruht das folgende Verfahren der Chlorfabrikation. Lässt man auf Manganüberoxyd ein geeignetes Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure einwirken, so erhält man Chlor und eine Lösung von salpetersaurem Manganoxydul, aus welcher durch Abdampfen und Glühen wieder Ueberoxyd und Salpetersäure gewonnen werden kann. Die Salpetersäure spielt also hierbei eine ähnliche Rolle wie bei der Schwefelsäurefabrikation.

Durch speciellere Versuche fand der Verf., dass bei Einwirkung eines Gemisches aus 4 Aeq. Salpetersäure (die in 100 C.C. 0,505 Grm. NO_5 enthielt), 3 Aeq. Salzsäure (0,397 Grm. HCl in 100 C.C.) und $\frac{1}{4}$ Volumtheil Wasser auf überschüssiges Manganüberoxyd keine Spur röthlichen

Dämpfe entsteht, wenn man anfangs mässig erhitzt. Als gegen Ende die Temperatur auf 122° gesteigert wurde, kochten die Säuren und ihre Dämpfe wurden von Kali ohne bemerkbaren Gasrückstand absorbirt. Im Kali wurden einmal 96 p.C., bei einem anderen Versuch 90 p.C. Chlor von der berechneten Menge gefunden. Die angewendete Menge war nahezu folgende: 12 Salzsäure, 23 Salpetersäure, 65 Wasser.

Eine Lösung des salpetersauren Manganoxyduls beginnt bei 150° sich zu zersetzen, bei 195° wird die Zersetzung sehr lebhaft. In Folge der raschen Entwickelung von Gasen und Dämpfen sinkt das Thermometer auf 175—180°, bei welcher Temperatur die Zersetzung regelmässig verläuft. Das Endproduct ist immer, gleichviel ob man die Zersetzung in Porcellan oder auf Eisenblech vornimmt, ein ziemlich hartes, dichtes und sehr reiches Oxyd. So gaben z. B. 10 Grm. dieses Oxyds 7,548 Grm. Chlor entsprechend 9,330 Ueberoxyd. Das Oxyd enthielt also 93,3 p.C. Manganüberoxyd, ausserdem fand sich darin Kalk und Eisen.

Da sich unter den Zersetzungsproducten des Mangannitrats weder Stickstoff noch Stickstoffoxydul findet, so erzielt man eine vollständige Wiedergewinnung der Salpetersäure leicht durch eine sehr vollkommene Condensation der gasigen Zersetzungsproducte. Da der Verf. ferner fand, dass eine Erhöhung der Temperatur die unvermeidliche Reaction der Untersalpetersäure auf Wasser verhindert, so liess er zur vollständigen Condensation das Gemenge aus Luft und den gasigen Zersetzungsproducten des Nitrats durch eine Reihe von Gefässen gehen, die mit Wasser gekühlt waren, und dann in weite Röhren treten, die Bimsstein enthielten, welcher durch einen Wasserstrahl benässt wurde. Es konnte auf solche Weise eine Säure von 34° B. erhalten werden und fand nur ein Verlust von 9 p.C. statt.

Aus diesen im Kleinen angestellten Versuchen ergiebt sich für die Industrie die Möglichkeit einer continuirlichen Chlorentwickelung. Man denke sich eine Reihe stufenweise über einander angeordneter Kammern, die mit Stücken von regenerirtem Manganüberoxyd gefüllt und so mit einander verbunden sind, dass das saure Gemisch aus der obersten

nach der unteren fliesst, so dass es aus der letzteren als salpetersaures Manganoxydul mit überschüssiger Salpetersäure ($\frac{1}{4}$ der angewendeten Menge) abfliesst. Das ganze System erhält eine leicht zu regelnde Heizung. Jede Kammer hat ausser der Oeffnung zur Einführung des Oxyds ein Rohr, durch welches das freigewordene Chlor in den gemeinschaftlichen Kühler tritt. Die erhaltene Manganauflösung wird abgedampft, der Rückstand in Apparaten geglüht, wobei 3 Bedingungen zu erfüllen sind: mässige Erhitzung, regelmässiger Luftzug für die Umwandlung der rothen Dämpfe in Salpetersäure und genügende Verdichtung der Säuredämpfe.

7) Einwirkung von Chlorzink auf Seide.

Die Seide löst sich nach J. Persoz, Sohn (Compt. rend. t. LV, p. 810) in warmer concentrirter Chlorzinklösung sehr schnell, langsamer wenn die Lösung verdünnt und kalt ist.

Da Chlorzink sowohl die Wolle als auch die vegetabilische Faser unverändert lässt, so bietet es ein Mittel zur Untersuchung gemischter Gewebe. Man kann aus solchen zuerst die Seide durch Chlorzink, dann die Wolle durch Natronlauge ausziehen und behält die vegetabilische Faser zurück.

Die vom Verf. angewendete Chlorzinklösung hatte 60° B. und war durch Kochen mit überschüssigem Zinkoxyd in basisches Chlorür übergeführt. Eine solche Lösung trübt sich zwar etwas durch Wasser, hat aber den Vortheil, dass sie die vegetabilische Faser ganz unverändert lässt.

Bei Berührung mit Chlorzink geht die Seide in eine gummiartige Masse über, welche anfangs noch die Form der Fäden oder des Gewebes, mit welchem man den Versuch machte, beibehält, nach und nach wandelt sie sich aber in durchscheinende Klumpen um, und endlich wird sie aufgelöst.

Zinklösung von 60° B. löst mit der Zeit in der beim Erwärmen in einigen Augenblicken so be-

deutende Mengen Seide auf, dass sie zur klebrigen, fadenziehenden Flüssigkeit wird; sie ähnelt dann einer concentrirten Lösung von arabischem Gummi und giebt nach dem Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Ammoniak wieder löst.

Der Verf. versuchte mittelst des Graham'schen Dialysators eine reine Seidenlösung darzustellen, indem er zunächst die Seidenlösung in schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser goss und sie dann filtrirte. Die Flüssigkeit, welche auch nach dem Filtriren schwach getrübt blieb, wurde in den Dialysator gebracht. Das Zinkchlorür ging in grossen Mengen hindurch und nach einigen Stunden war die Flüssigkeit schon viel klebriger geworden. Bald darauf nahm sie an Volumen zu und ging endlich in ein opalisirendes Gelée über, sehr ähnlich dem Stärkekleister. Diese Masse enthielt aber immer noch eine kleine Menge Chlorzink, sie hatte einen faden Geschmack und Geruch wie Kleister, zeigte aber andere chemische Eigenschaften als dieser, denn sie blähte sich mit Kalilauge nicht auf und verflüssigte sich nicht durch Schwefelsäure. Im kleisterförmigen Zustande löste sie sich in Essigsäure, nach dem Trocknen war sie darin unlöslich. Im getrockneten Zustande bildete sie glasartige zerbrechliche Stücke. Trocknet man diesen Kleister in dünner Schicht in einer Platinschale ein und erwärmt vorsichtig stärker, so entsteht eine lebhaft rothe Masse, ähnlich dem Murexid, deren Farbe aber nicht beständig ist. Obwohl diese Reaction erst bei einer sehr erhöhten Temperatur eintritt, erfolgt doch keine Zersetzung, so dass man nicht vermuthen kann, dass man es mit einer animalischen Substanz zu thun hat. Erst bei dunkler Rothgluth tritt vollständige Zersetzung ein unter Entwickelung des unangenehmen Geruchs nach verbrannter Seide.

Als der Verf. in späteren Versuchen die Lösung stark mit Wasser verdünnte, erhielt er sie beim Filtriren vollkommen klar und konnte nun im Dialysator alles Chlorzink davon entfernen; so entstand eine klare, farblose, geschmacklose Flüssigkeit, welche beim Eintrocknen einen goldgelben zerbrechlichen Firniss hinterliess.

8) Ueber Derivate des Heptylhydrürs (Oenanthylhydrürs).

Das Heptylhydrür oder der Oenanthylwasserstoff ist bekanntlich ein Gemengtheil der leichten Oele des Steinkohlentheers und des amerikanischen Erdöls (s. dies. Journ. LXXXIX, 360) Schorlemmer (Journ. Chem. Soc. [2.] I, 216) fand, dass die Eigenschaften des aus der einen wie der anderen Quelle gewonnenen Kohlenwasserstoffs identisch sind, nämlich Siedepunkt 98° C., spec. Gew. 0,7122 bei 16° C., Dampfdichte 3,59 (berechnet 3,46), Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$. Pelouze's Angaben weichen einigermaassen davon ab (a. a. O.).

Der Verf. hat schon früher (s. dies. Journ. LXXXIX, 58) aus dem Oenanthylhydrür das Oenanthylchlorür, daraus das essigsaure Oenanthyloxyd, daraus den Oenanthylalkohol und weiterhin eine andere Reihe von Abkömmlingen dargestellt, von denen wir nachstehend Mittheilung machen.

Oenanthylchlorür, $C_{14}H_{15}Cl$, wurde nach der von Hugo Müller empfohlenen Methode (s. dies. Journ. LXXXIX, 242) bereitet und aus dem zwischen 140 und 160° erhaltenen Destillat durch Fractionirung als farblose bei 150° siedende Flüssigkeit gewonnen. Bei Zusatz von Brom zum Heptylhydrür und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad bildet sich zwar ein Bromür, aber es zersetzt sich bei 110° wieder.

Essigsaurer Oenanthyläther, $C_{14}H_{13}(C_4H_5)O_4$, erhielt der Verf. aus Oenanthylchlorür, essigsaurem Kali und Eisessig bei 150–160° C. und zwar zersetzte sich hierbei das Chlorür vollständig und es entstanden in gleicher Weise wie bei der Anwendung von Alkohol statt des Eisessigs die drei Producte Chlorkalium, essigsaures Heptyloxyd und Heptylen. Der essigsaure Oenanthyläther siedet zwischen 179 und 181° C. und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge

Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{16}O_2$, welcher leichter als Wasser ist, bei 164—165° C. siedet, eigenthümlichen Geruch besitzt und farblos ist. Es ist bemerkenswerth, dass die Siede*punkte, nach* Kopp's Gesetzen berechnet, vom Alkohol

10° niedriger und vom essigsauren Aether 10° höher sind, als die Rechnung verlangt.

Jodönanthyl, $C_{14}H_{15}J$, aus dem Alkohol und Jodphosphor dargestellt, ist farblos, schwerer als Wasser, siedet bei etwa 190° C. und bräunt sich an der Luft. Durch weingeistige Höllensteinlösung wird es sogleich vollständig zerlegt, dagegen durch Kalilauge selbst bei 180° C. kaum angegriffen.

Heptylen (Oenanthylen), $C_{14}H_{14}$, ist farblos, leicht beweglich, von knoblauchähnlichem Geruch, leichter als Wasser und bei 95° C. siedend. Es bildet mit Brom das *Bibromheptylen*, $C_{14}H_{14}Br_2$, welches schwerer als Wasser ist und mit Wasserdämpfen unzersetzt, für sich aber nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Mit Jodwasserstoff verbindet sich das Heptylen anscheinend zu Jodönanthyl, aber der Siedepunkt des Products liegt 20° tiefer als der des letzteren, und der Jodgehalt zeigte sich 0,46 p.C. geringer.

Oenanthylamin. Wenn Chlorönanthyl mit Ammoniak bei 120° C. lange Zeit erhitzt wird, entstehen mehrere Heptylamine, hauptsächlich aber das in Wasser und Alkohol leicht lösliche krystallisirbare Chlorönanthylammonium, welches mit Kalilauge destillirt das Oenanthylamin, $C_{14}H_{17}N$, liefert. Dieses riecht ammoniakalisch gewürzhaft, schmeckt brennend, siedet bei 145—147° C., löst sich leidlich im Wasser und scheidet sich bei Zusatz von Kalilauge wieder ölig aus.

Das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{18}NCl + PtCl_2$, löst sich nur wenig in kaltem, besser in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus letzteren in kleinen, gelben Schuppen.

---

9) Wirkung des Broms und der Bromwasserstoffsäure auf Essigäther.

Von J. M. Crafts.

(Compt. rend. t. LVI, p. 707.)

Aus der Reihe der Substitutionsproducte, welche man bei Einwirkung von Chlor auf Essigäther erhalten hat, war das erste Glied $C_4H_7ClO_2$ bis jetzt noch nicht isolirt

dargestellt worden. Da es wahrscheinlich war, dass das Brom ebenso, aber nicht so energisch wie Chlor auf diese Aether wirkt, so stellte der Verf. auf Würtz's Veranlassung durch Behandlung von Essigäther mit 2 Aeq. Brom die analoge Bromverbindung $C_4H_7BrO_2$ dar und behandelte diese mit Aetzkali. Es fragt sich, ob die dabei stattfindende Reaction nach der 1. oder 2. der folgenden Gleichungen vor sich geht:

I. $\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O + 2.KHO = \left.\begin{matrix}C_2H_2O\\HK\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + KBr,$

glykols. Kali. Alkohol.

II. $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}O + 2.KHO = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + KBr,$

oder mit anderen Worten, ob das Brom einen Theil des Wasserstoffs im Acetyl oder im Aethyl ersetzt.

Der Verf. konnte diese Frage nicht lösen, weil das Brom bei seiner Einwirkung auf Essigäther nicht, wie man erwartet hatte, ein Substitutionsproduct lieferte.

Das Brom löst sich im Essigäther unter Wärmeentwickelung, man beobachtet aber keine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und kann die Mischung während mehreren Wochen bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte sich selbst überlassen, ohne dass sich eine bedeutende Menge eines über 60—80° siedenden Körpers bildet. Alkalilösung entzieht der Mischung das Brom und hinterlässt unveränderten Essigäther.

Wenn man aber in verschlossener Röhre 1 Mol. Essigäther mit 2 Mol. Brom auf 150° erhitzt, so verschwindet die Farbe des Broms augenblicklich; bei 106° tritt die Entfärbung erst nach 12—20 Stunden ein. Bei dieser Reaction entsteht keine beträchtliche Menge von Bromwasserstoffsäure, und durch Destillation des Röhreninhaltes erhält man zwei Flüssigkeiten, eine bei 40°, die andere über 200° siedend; letztere erstarrt beim Erkalten zum grössten Theil wie es scheint zu rhomboëdrischen Krystallen.

Aus der ersten Flüssigkeit kann man leicht durch Waschen mit Kalilösung einen zwischen 38,5 und 39° siedenden Körper abscheiden, der die Eigenschaften des Brom-

äthyls hat und bei der Analyse mit der Formel C_2H_5Br übereinstimmende Zahlen gab.

Der krystallisirbare über 200° siedende Theil hat die Eigenschaften und Zusammensetzung der Bromessigsäure.

Die kleine Menge Flüssigkeit, welche zwischen 45 und 200° übergeht, enthält Bromäthyl, Bromessigsäure und Essigsäure, und der Theil von dem bei 200° Uebergehenden, welcher bei 0° nicht fest wird, enthielt 67,70 p.C. Brom statt 57,6, wie es die Formel der Bromessigsäure erfordert. Er ist also ohne Zweifel ein Gemenge dieser Säure mit Bibromessigsäure.

Sieht man von der Bildung dieser letzteren, jedenfalls secundären Producte ab, so kann die Einwirkung des Broms auf Essigäther durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_2Br\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5Br.$$

Bromessigsäure. Bromäthyl.

Die Entstehung der Essigsäure und Bibromessigsäure lässt sich aber erklären, wenn man annimmt, dass während der Zersetzung des Essigäthers das Brom, indem es auf eine Quantität Bromessigsäure reagirt, daraus Bibromessigsäure unter Bromwasserstoff erzeugt, und dass letzterer auf eine Portion Essigäther wirkt und daraus Bromäthyl und Essigsäure bildet. Ein Versuch zeigte, dass diese Wirkung stattfindet, wenn man Essigäther mit Bromwasserstoff erhitzt.

Der Essigäther absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur sein $1\frac{1}{2}$faches Gewicht trockner Bromwasserstoffsäure, also mehr als 1 Aeq. BrH. Erhitzt man diese gesättigte Lösung in verschlossener Röhre während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100°, so wird sie vollständig in Essigsäure und Bromäthyl zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5Br.$$

Die Zersetzung des Essigäthers durch Brom und durch Bromwasserstoffsäure ist also genau dieselbe wie sie Gal (dies. Journ. LXXXVIII, 438) bei der wasserfreien Essigsäure beobachtet hat, und ist ein neuer Beweis für die Ana-

logie, welche zwischen den Aethern und den wasserfreien Säuren stattfindet.

---

10) Freiwillige Zersetzung des Pyroxylins in Pektinsäure.

Als E. Divers eine Partie explosives Papier, bereitet aus schwedischem Filtrirpapier mittelst Schwefel-Salpetersäure einige Jahre an diffusem Lichte in einer verstopften Flasche aufbewahrt hatte, zeigte sich beim Oeffnen der letzteren ein Strom rothen Gases (Journ. Chem. Soc. [2.] I, 91). Hierauf liess man die Flasche mit lose aufgelegtem Stöpsel noch 1½ Jahre stehen und fand, dass sich eine ätzend saure durchscheinende Gallerte gebildet hatte. Diese wurde von Salpetersäure frei gewaschen und verwandelte sich auf dem Filter in eine fast durchsichtige Gallerte von schwachem angenehmen Geruch, saurer Reaction, und beim Trocknen in eine durchsichtige gummiähnliche Masse übergehend. Es verbrannte diese ohne besonderen Geruch, färbte sich nicht mit Jod, war stickstoffrei und unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren gallertartig fällbar. Die alkalische Lösung färbte sich im Kochen goldgelb. In schwachen Mineralsäuren löste sich die Substanz nach langer Digestion im Wasserbade zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit, die alkalische Kupferoxydlösung reducirte. Aus folgenden Reactionen schliesst der Verf., dass die Substanz Pektinsäure sei. Die in kohlensaurem Natron gelöste Gallerte, mit Essigsäure schwach angesäuert und gekocht, dann mit Ammoniak neutralisirt, verhielt sich folgendermaassen: Kein Niederschlag mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid und den Sulfaten des Zinks, Mangans und der Magnesia; ein weisser gelatinöser mit Barytwasser, Kalkwasser, Bleizucker, Quecksilberoxydulnitrat, Zinnchlorür und Silbernitrat. Letzterer war unlöslich in Essigsäure und im Kochen beständig, reducirte sich aber allmählich nach Zusatz von Ammoniak. Eisenchlorid lieferte einen braunen *in Essigsäure* unlöslichen Niederschlag. Mit Salpetersäure

gab die Substanz weder Schleimsäure noch Oxalsäure. Kein krystallisirtes Salz wurde mit ihr erhalten.

Auf dem Filter verwandelte sich die feuchte Gallerte in eine lösliche Säure, welche der Verf. für Metapektinsäure hält. Die Lösung neutralisirt gab mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das saure Filtrat trocknete im Vacuo zu einer amorphen in Alkohol unlöslichen Masse ein, die in Wasser gelöst weinsaure Kupferlösung reducirte, mit Schwefelsäure und Braunstein Ameisensäure lieferte, nichts Krystallisirbares enthielt und kein krystallisirbares Salz gab. Der Verf. schliesst daraus auf Parapektinsäure.

---

11) Ueber die Chlormaleïnsäure.

Als Perkin in Gemeinschaft mit Duppa aus der Weinsäure eine der gechlorten Maleïnsäure oder Fumarsäure gleich zusammengesetzte Säure gewonnen und sie ihrer leichten Löslichkeit wegen als Chlormaleïnsäure angesprochen hatte (s. dies. Journ. LXXXII, 251) waren ihm doch Zweifel über die Identität dieser Säure geblieben und er hat deshalb nachträglich weitere Versuche darüber angestellt (Journ. of the Chem. Soc. [2.] I, 198).

In der Absicht, das Aequivalent Chlor in der Säure durch Wasserstoff zu ersetzen und somit die Maleïnsäure selbst zu gewinnen, behandelte der Verf. das chlormaleïnsaure Kali mit Natriumamalgam. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung gab beim Verdunsten im Wasserbad einen Rückstand, aus welchem Aether jedoch nicht Maleïnsäure, sondern Bernsteinsäure auszog. Da nun nach Kekulé's Versuchen die Maleïnsäure leicht in Bernsteinsäure übergeht (s. dies. Journ. LXXXVIII, 38), so schliesst der Verf. dass die aus der Weinsäure erzeugte Säure nicht Chlorfumarsäure, sondern Chlormaleïnsäure gewesen sei. [Aber nach Kekulé geht die Fumarsäure eben so leicht in Bernsteinsäure über. D. Red.]

Es ist interessant — schliesst der Verf. seine Notiz — zu *beobachten, dass man aus* Bernsteinsäure die Trauben-

säure und aus der Rechtsweinsäure die Bernsteinsäure darstellen kann. [Ob die Darstellung der Traubensäure das Resultat neuer Versuche des Verf. sei, ist nicht ersichtlich. Die frühere Annahme davon hat später bekanntlich Kekulé fallen gelassen (s. d. Journ. LXXXVIII, 44). D. Red.]

12) Ueber das Lösungsvermögen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron für viele in Wasser unlösliche Salze.

Darüber macht F. Field folgende Mittheilungen (Journ. of the Chem. Soc. (2.] Vol. I. No. 2):

Schwefelsaures Bleioxyd. Diese Verbindung löst sich in ziemlich beträchtlicher Quantität in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Mischt man Lösungen von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron und fügt salpetersaures Bleioxyd hinzu, so tritt kein Niederschlag ein. Selbst das natürliche krystallisirte schwefelsaure Bleioxyd löst sich nach kurzer Digestion in einer Lösung des unterschwefligsauren Salzes auf. Erhitzt man die Flüssigkeit, so fällt Schwefelblei nieder.

Da chromsaures Bleioxyd in unterschwefligsaurer Natronlösung unlöslich zu sein scheint, so hoffte der Verf., die Trennung vom Sulfat in dieser Weise bewerkstelligen zu können; die Resultate waren indessen nicht befriedigend, da das chromsaure Bleioxyd bei dieser Methode theilweise zersetzt wird, indem sich chromsaures Alkali in Lösung befindet.

Jodblei löst sich augenblicklich und in reichlichster Menge in unterschwefligsaurem Natron, indem eine farblose Lösung entsteht.

Kupferoxydhydrat löst sich allmählich auf und bildet eine fast farblose Lösung. Beim Erwärmen fällt ein orangegelbes Pulver, das aber am Ende in Schwefelkupfer verwandelt wird.

Kupferoxydulhydrat löst sich sehr reichlich in der Kälte, fällt aber theilweise nieder, wenn die Lösung erwärmt *wird.*

Rothes Quecksilberjodid ist in unterschwefligsaurem Natron ausserordentlich leicht löslich. Wird die farblose Lösung vorsichtig erwärmt, so scheidet sich allmählich ein dunkelrothes Pulver aus, das der Verf. zuerst für ein Gemisch von Quecksilberjodid und Schwefelquecksilber hielt. Als er jedoch das Product prüfte, fand er es vollkommen frei von Jod; der Niederschlag stellt die rothe Modification des Schwefelquecksilbers dar.

Schwefelsaure Kalkerde ist in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron weit löslicher als in Wasser; eine Unze einer nicht sonderlich starken unterschwefligsauren Natronlösung löste mehr als 4 Grains des Kalksalzes. Der Zusatz einer geringen Quantität des unterschwefligsauren Salzes zu den in Dampfkesseln verwandten Wässern, welche schwefelsauren Kalk enthalten, könnte vielleicht Inkrustationen verhüten.

Oxalsaurer und *kohlensaurer Kalk*, *kohlensaures Bleioxyd*, *schwefelsaure Baryt-* und *Strontianerde* scheinen in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ganz unlöslich zu sein.

---

13) Ueber Formamid.

In den Lehrbüchern der Chemie sieht man sich vergeblich nach einer Beschreibung des Formamids um; es wird nur angegeben, dass die Reactionen, vermittelst deren man erwarten sollte, diesen Körper leicht zu erlangen, nicht zu einem erwünschten Resultat führen. Als einfachster Process für die Darstellung von Formamid würde die Einwirkung von Ammoniak auf ameisensaures Aethyloxyd erscheinen; aber nach Gerhardt und Gmelin wirkt trocknes Ammoniak nicht auf ameisensaures Aethyloxyd ein, und wässriges Ammoniak verwandelt dasselbe, wie die übrigen kaustischen Alkalien, in Alkohol und ameisensaures Alkali.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs ist A. W. Hofmann, *vielleicht weil er die Methode der Operation änderte, zu anderen Resultaten* gelangt (Journ. of the Chem

Soc. [2.] I. No. 3). Trocknes ameisensaures Aethyloxyd, mit trocknem Ammoniak gesättigt, wurde in zugeschmolzenen Röhren 2 Tage lang der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt. Als das Product der Digestion zum Sieden erhitzt wurde, ging eine grosse Menge ameisensauren Aethyloxyds, welches wegen der geringen Quantität des darin löslichen Ammoniaks unverändert geblieben war, über; der Siedepunkt stieg dann schnell auf 195°, wobei eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit nicht ohne theilweise Zersetzung überdestillirte. Diese Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aether gleich löslich ist, ist *Formamid.*

0,5173 Grm. Substanz gaben 0,5172 Grm. Kohlensäure und 2,122 Grm. Wasser:

Die Formel: $C_2H_3NO_2 = \left.\begin{matrix}(C_2HO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ erfordert:

		Theorie.	Versuch.
C	= 12	26,66	27,61
H	= 3	6,66	6,71
N	= 14	31,12	—
O	= 16	35,56	—
	45	100,00	

Schnell für sich destillirt zerfällt Formamid grossentheils in Kohlenoxyd und Ammoniak, indem beide Gase während des Siedens in Strömen entweichen:

$$C_2H_3NO_2 = C_2O_2 + NH_3.$$

Diese Zersetzung ist einer sehr genauen Bestimmung des Siedepunktes hinderlich gewesen, der zwischen 192—195° liegt. In einem theilweisen Vacuum, welches den Siedepunkt auf 140° reducirt, kann Formamid ohne die geringste Zersetzung destillirt werden. Behandlung mit Säuren und Alkalien verwandelt diese Substanz in Ameisensäure und Ammoniak. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, wird das neue Amid in Blausäure verwandelt. Formamid scheint nur in flüssigem Zustande zu existiren, auf alle Fälle findet dieses bei gewöhnlicher Temperatur statt. Obwohl der Verf. es sorgfältig trocknete und mehrere Wochen über Schwefelsäure hielt, hat er an demselben nicht die geringste Neigung *zur Krystallisation* bemerkt.

14) Ueber den Pickingerit.

In den Schiefern Neuschottlands findet sich am Ufer des Flüsschens Meander in der Grfsch. Hants ein schneeweisses oder gelbliches Mineral efflorescirt, welches theils amorph, theils in seideglänzenden kurzen Nadeln krystallisirt ist. Dasselbe hat nach How (Journ. Chem. Soc. [2.] I, 200) die Zusammensetzung:

$\dot{C}u$	0,02			
$\ddot{A}l$	10,64			
$\dot{F}e$	0,13			
$\dot{M}g$	4,79			
$\dot{C}o$	0,06			
$\dot{N}i$	0,14			
$\dot{M}n$	0,45			
$\dot{K}$	0,23			
$\dot{H}$	46,06	46,16	46,07	45,43
$\ddot{S}$	36,33	36,36	36,59	—
Schiefer	0,72	0,40	0,33	0,48

Daraus entwickelt der Verf. die allgemeine Formel:

$$\dot{R}\ddot{S} + \ddot{R}\ddot{S}_3 + 22\dot{H}.$$

Eine ähnliche Zusammensetzung haben der Pickingerit von Iquique und auch der Apjohnit, der Federalaun und einige andere schwefelsaure Doppelsalze, die man bis jetzt zu der Klasse der Alaune gerechnet hat. Der Verf. ist aber der Ansicht und weist diess auch durch Berechnung der Analysen der genannten Mineralien nach, dass die Formel mit 22 Atomen Wasser weit richtiger sei, als die mit 24 Atomen, abgesehen davon, dass die zu den Alaunen gezählten Substanzen eine sehr wesentliche Eigenschaft des Alaunes, Krystallform des regulären Systems, nicht besitzen.

---

15) Einige Rubidiumverbindungen.

Von verschiedenen Salzen des Rubidiums hat Dr. Th. Reissig *folgende untersucht* (Ann. d. Chem. u. Pharm. *CXXVII, 33).*

Chlorsaures Rubidiumoxyd, $\dot{R}b\ddot{\dot{C}}l$, durch Wechselzersetzung des schwefelsauren Rubidions mit chlorsaurem Baryt dargestellt, bildet kleine prismatische Krystalle von unangenehm salzig kühlendem Geschmack. Sie sind wasserfrei und luftbeständig, zersetzen sich schmelzend wie das chlorsaure Kali und lösen sich in 35,7 Th. Wasser von 4,7° C. und in 19,6 Th. von 19° C.

Jodrubidium, RbJ, durch Zersetzung des kohlensauren Rubidions mit Jodwasserstoffsäure bereitet, krystallisirt in glänzenden Würfeln mit Oktaëderflächen, spaltbar nach den Würfelflächen. Es schmeckt scharf salzig, ist luftbeständig und löst sich bei 6,9° C. in 0,727 Th. Wasser, bei 17,4° in 0,658 Th.

Bromrubidium, RbBr, analog wie das vorige gewonnen, hat dieselbe Krystallform und dieselben Eigenschaften wie dieses. Es löst sich bei +5° C. in 1,02 Th. Wasser, bei +16° in 0,954 Th.

Cyanrubidium setzt sich in kleinen Würfeln ab, wenn eine mit Cyanwasserstoff gesättigte alkoholische Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Aetzrubidion vermischt wird. Aber es tritt schnell Dunkelfärbung und Zersetzung ein, darum konnten die Krystalle nicht untersucht werden.

Borsaures Rubidion, $\dot{R}b\ddot{B}_2 + 6\dot{H}$, aus siedend heiss vermischten Lösungen von Borsäure und kohlensaurem Rubidion bei +6° erhalten, bildet kleine tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems (∞P. oP. $\breve{P}\infty$). Sie sind luftbeständig, von laugenhaftem Geschmack und in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich.

Auch aus borsaurem Kali erhält man bei +6° ein Salz in glasglänzenden Säulen (∞P. $\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$. $\bar{P}\infty$), diese haben aber die Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{B}_2 + 5\dot{H}$.

VII.

Ueber die Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen.

Die weiteren Untersuchungen von H. St. Cl. Deville und Troost (Compt. rend. t. LVI, 891) über die Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen beseitigen immer mehr die Anomalien, die man noch in den spec. Gew. der Gase mancher Körper besitzt, andererseits geben sie neue Zahlen für das Aequivalentvolum mancher zusammengesetzten Körper, denen man bisher ein ganz anderes zutheilte.

Das Verfahren, dessen sie sich bisher bedienten, war bekanntlich das Erhitzen der Gefässe, in denen die Bestimmung der Gasdichte geschah, in dem Dampf von Schwefel, Quecksilber, Cadmium und Zink, wobei der Siedepunkt des Quecksilbers = 350°, der des Schwefels = 440° (Regnault = 447,7°) der des Cadmiums = 860° und der des Zinks = 1040° genommen wurde. Aber da diese Temperaturen für viele Substanzen nicht genügten, so erhitzen jetzt die Verf. ihre Porcellanballons in einer besonderen Muffel, die in dem eigenthümlich dazu construirten Ofen durch Gasretortenkohle zu einer möglichst gleichmässigen und constanten Temperatur gebracht werden kann. Es werden zwei solcher, nahezu gleich grosser Ballons zugleich erhitzt, in deren einem sich die zu untersuchende Substanz, in dem andern trockne Luft oder Jod befindet, und beide werden zu gleicher Zeit zugeschmolzen. Die Einzelheiten des Verfahrens finden sich in der früheren Abhandlung der Verf. Annal. de Chim. et Phys. LVIII, 273.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate der Versuche zusammengestellt und die berechnete Dampfdichte ist das Product aus dem spec. Gew. des Wasserstoffs (0,0693) und den Aequivalentgewichten der fraglichen Körper. Wenn das Product verdoppelt werden muss, um eine Zahl zu erhalten, die der beobachteten Dichte gleich oder nahezu gleich ist, so sagt man: Das Aequivalent repräsentire ein Volum (oder das Gas ist 1 volumig). Stimmt das Product

ohne Veränderung mit der beobachteten Dichte, so repräsentirt das Aequivalent 2 Vol. und muss das Product mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ multiplicirt werden, so repräsentirt das Aequivalent 4 oder 8 Vol. Gas. Als Aequivalentzahlen haben die Verf. die noch ziemlich allgemein adoptirten Zahlen O = 8, S = 16, H = 1 etc. zu Grunde gelegt, obwohl man dieselben neuerdings oft verdoppelt oder vervierfacht hat; aber diese Aenderungen beruhen auf theoretischen Speculationen, die zwar sehr oft plausibel und oft genügend sind, indessen mangelt ihnen stets die Nothwendigkeit ihrer Annahme.

Körper, deren Aequivalent 1 Vol. Gas darstellt.

	Temperatur.	Spec. Gew. Beobachtet.	Berechnet.
Sauerstoff	0°	1,1056	1,1082
Schwefel	860°	2,23	2,22
„	1040°	2,23	—
Selen	1420°	5,68	5,54
Tellur	1390°	9,00	8,93
„	1439°	9,08	—
Phosphor	500° cca.	4,35	4,29
„	1040°	4,50	—
Arsen	564° cca.	10,6	10,38
„	860°	10,2	—

Unter den zur Gruppe des Sauerstoffs gehörenden Elementen, deren Aequivalentvolum = 1 ist, sind der Schwefel und das Selen ausgezeichnet durch den innerhalb gewisser Temperaturen so schroff wechselnden Ausdehnungscoëfficient oder was auf dasselbe hinauskommt, durch die schnellen Abstufungen ihrer Gasdichten, so hatte z. B. das Selen

		Berechnet.	
bei 860° die Dichte von	7,67	5,54	$\frac{3}{4}$
1040°	6,37	—	$\frac{7}{8}$
1420°	5,68	—	$\frac{193}{100}$

Körper, deren Aequivalent 2 Vol. Gas darstellt.

	Temperatur.	Spec. Gew. Beobachtet.	Berechn.
Tantalchlorür	350°	9,6	
Niobchlorür	350°	10,9	

Körper, deren Aequivalent 4 Vol. Gas darstellt.

	Temperatur.	Spec. Gew. Beobachtet.	Berechn.
Neutrales Schwefelwasserstoff-Ammoniak	99,5°	1,26	1,18
Schwefelsäurehydrat.	440°	1,74	1,70
Körper, deren Aequivalent 8 Vol. Gas darstellt.			
Salmiak	350°	1,01	0,93
„	1040°	1,00	—
Bromammonium	440°	1,67	1,70
„	860°	1,71	—
Jodammonium	440°	2,59	2,50
„	860°	2,78	—
Zweifach-Schwefelammonium	56,7°	0,89	0,88
Cyanammonium	100°	2,19	1,83
Chlorwasserstoff-Aethylamin	350°	1,44	1,41
Chlorwasserstoff-Anilin	350°	2,19	1,83
Ammonium-Quecksilberchlorid $NH_4Cl, HgCl$	440°	3,50	3,25

Alle diese Substanzen bestehen aus 4 Vol. Gas des einen + 4 Vol. des andern Körpers, und man kann hierzu auch das Phosphorchlorid PCl_5 rechnen, wenn man Cahours' Hypothese annimmt. Man hat neuerdings behauptet, diese Substanzen hätten nur ein Aequivalentvolum = 4 und ihre Bestandtheile zersetzten sich in hoher Temperatur, wodurch eine scheinbare Gasdichte, die 8 Vol. entspricht, sich herausstellte. Aber die Verf. haben nachfolgende Experimente angestellt, welche jene Annahme nicht duldet, abgesehen davon, dass schon andere damit unvereinbare Thatsachen bekannt sind.

Das Gas des Salmiaks zersetzt sich noch nicht bei einer Temperatur, bei welcher das des Ammoniaks schon grossentheils zerlegt ist. Diess zeigt der Versuch, bei welchem durch zwei in einem Ofen neben einander liegenden Porcellanröhren durch die eine Salmiakgas, durch die andere Ammoniak geleitet worden. Während der Salmiakdampf ganz unzersetzt austritt, enthält das Ammoniakgas nur 53,2 p.C. unzersetztes. *Erhöht* man die Temperatur bis etwa *1100°, so treten aus dem* Salmiakrohre aus: 32,0 p.C. HCl,

49,4 p.C. Wasserstoff und 18,6 p.C. Stickstoff; in demselben Augenblicke liefert das Ammoniakrohr 24,2 p.C. NH_3 und 75,8 Stick- und Wasserstoff. Will man die Gasdichte bei 1075° oder resp. 1080° bestimmen, so bleibt in den Ballons von 303, resp. 309,8 C.C. Inhalt ein Gasrest von 30, resp. 36,1 C.C., der im ersten aus 49 p.C. Wasserstoff, 49 p.C. Stickstoff und 2 p.C. Sauerstoff, im letzteren aus 75 p.C. Wasserstoff und 25 p.C. Stickstoff besteht.

Es hat sich ferner ergeben, dass ein Gemenge von Chlorwasserstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgas, welches eine Röhre in dunkler Rothgluth durchstreicht, selbst wenn Platinschwamm in ihr liegt, keinen Salmiak bildet. Man kann also nicht annehmen, dass Salmiakgas sich zuerst zerlegt und in niederer Temperatur wieder erzeugt. Ebenso verhalten sich Brom- und Jod-Ammonium.

Das in höchsten Temperaturen aus Ammoniak und Kohle entstehende Cyanammonium repräsentirt bei 100° 8 Gasvolume. Wenn es sich zersetzte, würde es nicht ein Gemenge von Cyanwasserstoff und Ammoniak liefern, denn das Cyanwasserstoff zersetzt sich in dunkler Rothgluth in Wasserstoff, Cyan und ein wenig Kohle.

Das Chlorwasserstoff-Aethylamin zersetzte sich in den Ballons der Verf. zu einem sehr kleinen Theil in Chloräthyl und Ammoniak und diese Gase verbanden sich nicht wieder mit einander.

Die bisherigen Versuche der Verf. bestätigen die Allgemeinheit und Wichtigkeit von Gay-Lussac's Gesetz, besonders die Regel für die Contraction, welche die sich verbindenden Gasvolumen erfahren. Diese Versuche stehen aber auch in naher Beziehung zu Regnault's Beobachtungen über die mit den Temperaturen und Druck wechselnden Ausdehnungscoëficienten der Gase. Die Abweichungen der letzteren vom Mariotte'schen Gesetze geben Aufschluss über die bisher mit Rücksicht auf Temperatur und Druck beobachteten Anomalien in den Dampfdichten.

VIII.

Ueber die anomalen Dampfdichten.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Gase gewisser flüssiger Verbindungen erst dann völlige Gase, und nicht mit Partikeln der flüssigen Substanz angeschwängert sind, wenn die Temperatur hoch genug über ihrem Siedepunkte ist, hat A. Cahours durch einige Versuche Aufschluss über die Frage gesucht: wie verhält sich eine Verbindung von anomaler Dampfdichte, wenn man in ihrer Molecularconstitution gewisse Elemente durch andere ersetzt? Der Verf. hat diess zuerst an der Essigsäure experimentell geprüft. (Compt. rend. t. LVI, 900).

Giebt man der Essigsäure die Gerhardt'sche Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, so können bekanntlich darin Substitutionen, sowohl des extraradicalen Wasser- und Sauerstoffs, als auch des intraradicalen Wasserstoffs stattfinden. Ersetzt man den extraradicalen Wasserstoff durch Radicale, welche flüchtige Verbindungen liefern, so besitzt die neue Verbindung keine anomale Dampfdichte, d. h. ihr Gas verhält sich selbst nahe bei seinem Verdichtungspunkte wie ein wirkliches Gas. Dafür zeugt die nachstehende Tabelle der Versuche:

	Siedepunkt.	Temper., bei welcher die Dampfdichte bestimmt wurde.	Spec. Gew. Gefunden.	Spec. Gew. Berechnet.
Essigsaures Methyloxyd	58°	77°	2,595	2,585
„ Aethyloxyd	47°	98°	3,087	3,079
„ Amyloxyd	125°	148°	4,602	4,558
Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	137 bis —138°	152°	3,673	3,562
		172°	3,580	
		185°	3,563	
		228°	3,534	
		242°	3,487	
		255°	3,489	

Wird 1 Aeq. Wasserstoff im Radical ersetzt, so besitzt die neue Verbindung noch einigermassen die Anomalie der Dampfdichte wie die Essigsäure, aber in etwas geringerem Grade; Beleg dafür die Versuche mit der Monochloressigsäure.

	Siedepunkt.	Temper., bei welcher die Dampfdichte bestimmt ist.	Spec. Gew. Beobachtet.	Spec. Gew. Berechnet.
$C_4H_2ClO_2$ H O_2	188°	203°	3,810	3,278
		208	3,762	
		222	3,559	
		240	3,445	
		261	3,366	
		270	3,283	

Ersetzt man den extraradicalen Sauerstoff durch ein analoges Element, so zeigt sich die Anomalie viel schwächer. Aber die reine Thiacetsäure, mit welcher gearbeitet wurde, lässt die Curve der Dichten-Abnahme nicht weit verfolgen, weil sie schon 40° über ihren Siedepunkt sich zersetzt.

	Siedepunkt.	Temper., bei welcher die Dampfdichte bestimmt ist.		Spec. Gew. Beobachtet.	Spec. Gew. Berechnet.
$C_4H_3O_2$ H S_2	93—95°	110°	noch farblos	2,936	2,634
		115°		2,889	
		131	gelbröthlich	2,778	
		138	flüssig, röthlich	2,734	
		151	rothbraun	2,864	

Aehnliche Resultate wie die bisher angeführten, liefert auch die Buttersäure.

Nach Gay Lussac's Beobachtungen bietet bekanntlich eine Verbindung, welche aus zwei gleich grossen Raumtheilen zweier Gase entsteht, im gasigen Zustande ein Volum dar, welches gleich der Summe der zur Verbindung zusammengetretenen Gasvolumina ist; dagegen tritt stets Verdichtung ein, wenn die Gasvolumina in ungleichen Raumtheilen

sich verbinden. Ausnahme davon machen nur die Chlorkohlensäure und Chlorschwefelsäure.

Vermischt man gleiche Raumtheile Chlorwasserstoff- und Ammoniak-Gas, so entsteht sofort die Verbindung, welche aus 4 Vol. HCl und 4 Vol. NH_3 besteht und 8 Vol. einnimmt. (Eine Zersetzung des Salmiakgases nimmt der Verf. mit Deville durchaus nicht an). Aehnliches findet auch bei der Vereinigung des Phosphorchlorürs (4 Vol.) mit Chlor (4 Vol.) zu Phosphorchlorid (8 Vol.) statt.

Verbindet man aber Chlorwasserstoff mit Terpentinöl, Amylen, Caproylen etc., welche Verbindung ebenfalls innerhalb der Relation gleicher und zwar je 4 Gasvolumina vor sich geht, dann nimmt die neue Verbindung nicht 8, sondern nur 4 Vol. ein, wie nachstehende Tabelle lehrt:

	Siedepunkt.	Temper., bei welcher die Dampfdichte bestimmt ist.	Spec. Gew. Beobachtet.	Spec. Gew. Berechnet auf 4 Vol.
$C_{20}H_{16}$, HCl		237	6,121	6,05
		244	6,045	
$C_{10}H_{10}$, HCl	85— 90°	141	3,750	3,721
$C_{12}H_{12}$, HCl	108—112	162	4,256	4,214
$C_{16}H_{16}$, HCl	155—160	196	5,311	5,200

Diese Abweichung von Gay-Lussac's Beobachtungen erklärt der Verf. auf folgende Art:

Bei der Vereinigung des Chlorwasserstoffs mit Ammoniak findet völlige Sättigung (der Verwandtschaftsgrössen) der Constituenten statt und demnach — wenn man sich so ausdrücken darf — einfache Nebeneinanderlagerung beider, indem jeder in der Verbindung seine constitutiven Eigenschaften bewahrt. Wenn dagegen Chlorwasserstoff in Verbindung tritt mit Amylen etc., in denen der Kohlenstoff die Sättigungsgränze (einer Verwandtschaftsgrösse) nicht erreicht hat, dann macht sich das Bestreben zur Bildung von Verbindungen der Formel $C_{2m}H_{2m}X_2$ geltend, in denen X_2 ein einfacher Körper wie H_2,Cl_2 etc., oder dessen Aequivalent *wie HCl, HBr etc. sein kann.* In dem Molekül von *dergleichen Verbindungen existiren* das Chlor, Brom etc.

nicht mehr als Chlorwasserstoff etc., auch nicht als Chlor, Brom etc. vereinigt mit einem Radical (den Metallen analog), sondern gewissermassen latent Zeugniss dafür ist die Unwirksamkeit des Chlors etc. auf Silberlösungen. Die Bezeichnung Chlorhydrate (Chlorwasserstoff-Amylen etc.) ist daher unpassend und man sollte sie lieber als Isomere der Haloidätherarten betrachten, welche sich von den letzteren nur durch überwiegende Neigung zur Spaltung in Wasserstoffsäure und Kohlenwasserstoffe unterscheiden.

Da die Essigsäure mit Ammoniak sich ebenfalls in gleichen Gasvolums zu neutraler Verbindung vereinigt, so konnte man annehmen, dass auch diese Verbindung im Gaszustande 8 Volumen einnimmt, als jedoch der Verf. die Dampfdichte des essigsauren Ammoniaks bestimmen wollte, zeigte sich, dass völlige Zersetzung eintrat, der Rückstand im Ballon reagirte zwar neutral und krystallisirt erkaltet schön, aber er bestand aus nichts anderem als *Acetamid*. Die Dampfdichte desselben ergab sich zu 2,10, berechnet 2,06.

Alle sauerstoffsauren Ammoniaksalze verhalten sich ähnlich und man kann also ihr Molekül im gasigen Zustande nicht beurtheilen.

IX.

Ueber das Messen von hohen Temperaturen.

Die starken Hitzegrade, welche bei der Bestimmung der Siedepunkte mancher Metalle und der Dampfdichten verschiedener gemessen werden müssen, bieten sehr grosse Schwierigkeiten dar in Bezug auf das Gefäss, in welchem die eingeschlossene Luft das Maass für die erreichte Temperatur abgeben soll. H. St. Cl. Deville und Troost haben bei ihren früheren Bestimmungen der Siedepunkte des Cadmiums und Zinks Porcellangefässe aus Bayeux be-

nutzt, die, bis zur beginnenden Rothgluth mit einem trocknen Luftstrome durchspült, am Ende des Versuchs zugeschmolzen wurden. Diese Gefässe waren absolut impermeabel (hielten das Vacuum) und wurden in den hohen Temperaturen nicht weich. Die einzigen Fehlerquellen bei dieser Art Pyrometrie konnten also nur in der Beobachtung des Barometerdrucks, der umgebenden Temperatur und der Ablesung des Gasvolums im graduirten Rohr beruhen, und da letztere allein in Betracht kommt, und die Gefässe 300 bis 330 C.C. Capacität besassen, so würde der grobe Irrthum eines $\frac{1}{2}$ C.C. noch nicht einmal das Resultat wesentlich beeinflussen.

Es hat nun, nachdem die Verf. den Siedepunkt des Cadmiums zu 860° und den des Zinks zu 1040° gefunden hatten, E. Becquerel Versuche über denselben Gegenstand angestellt (Ann. de Chim. et Phys. [3] LXVIII, 49), deren Ergebniss weit von denen der Verf. abweicht, nämlich Cd = 746,3°, Zn = 932°. Diese Abweichungen mussten ihren Grund in dem pyrometrischen Verfahren haben und da Becquerel sich nicht der Porcellanröhren, sondern Platinröhren als Pyrometer bedient hatte, so beschlossen die Verf. Versuche über die Impermeabilität des Platins in hohen Temperaturen anzustellen, da die Vermuthung sich besonders auf diese Eigenschaft als Fehlerquelle werfen musste. In der That hat sich diese Vermuthung durch die Experimente in vollem Maasse bestätigt, und es ist Platin als pyrometrisches Material durchaus zu verwerfen. Die Versuche der Verf. sind in folgender Weise ausgeführt.

Ein Platinrohr wird vermittelst Korke in einem viel weiteren und kürzeren Porcellanrohr luftdicht befestigt und der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden mit Porcellanscherben ausgefüllt. So vorgerichtet werden sie in einem Windofen beliebigen Temperaturen ausgesetzt, indem durch den ringförmigen Zwischenraum Wasserstoffgas oder ein anderes und durch das Platinrohr trockne und kohlensäurefreie Luft geleitet werden. Das Platinrohr war aus einem (aus Platinschwamm) sehr dicht geschweisten Barren gezogen und sehr homogen und ohne Löthstelle. Später erhiel-

ten die Verf. durch H. Matthey in London ein aus geschmolzenem Platin gezogenes 60 Centim. langes, und zwei Millim. dickes Platinrohr. Beide gaben in den Versuchen dieselben Resultate.

Wenn nun bei gewöhnlicher Temperatur durch den ringförmigen Zwischenraum Wasserstoff geleitet wurde und durch das Platinrohr Luft, so tritt letztere mit ihrer normalen Zusammensetzung aus und das Wasserstoff verschwindet im erhitzten Kupferoxyd vollständig. Erhitzt man aber, dann verliert die Luft im Platinrohr allmählich Sauerstoff und es verdichtet sich Wasser daraus, bis bei 1100° nur Stickstoff und Wasser austreten. In demselben Maasse werden die aus dem ringförmigen Zwischenraum austretenden Wasserstoffblasen immer spärlicher, aber sie enthalten keine fremdartige Luftart beigemischt.

Von der Rothgluth an hatte die bei stetig steigenden Temperaturen aus dem Platinrohr entweichende Luft folgende Zusammensetzung:

Sauerstoff	19,0	16,7	15,5	12,3	10,5	8,8	5,9	3,0	0
Stickstoff	81,0	83,3	84,5	87,7	89,5	91,2	94,1	97	100

und es wurden, wenn pro Stunde 1 Liter Gas passirte, in Summa 0,554 Grm. Wasser aufgesammelt, welches ein wenig Salpetersäure enthielt.

Bei 1100° und darüber bestand das aus dem Platinrohr entweichende Gas aus

Wasserstoff	1,3	21,9
Stickstoff	98,7	78,1

Vertauscht man den Wasserstoff mit Kohlenoxyd, so dringt dieses in nicht bemerklicher Weise in das Platinrohr ein.

Wenn bei der höchsten Temperatur der Hahn des den Wasserstoff zuführenden Behälters plötzlich geschlossen und das Abzugsrohr des ringförmigen Zwischenraums unter Quecksilber getaucht wird, steigt in diesem das Quecksilber allmählich bis auf 602 Millimeter Höhe (Barometerstand 753 Mm.)

Einen weiteren Beleg für die Porosität des Platinrohrs liefert folgender Versuch: man leitet durch dasselbe reine Kohlensäure und durch den Zwischenraum Wasserstoff;

dann entweichen aus dem Platinrohr in steigenden Temperaturen die Gase:

		Höchste Temp.
Wasserstoff	12,7	7,3
Kohlensäure	87,3	75,0
Kohlenoxyd		17,7

Hieraus erklärt sich nun, warum bei Becquerel's Versuchen das Pyrometer stets mit Chlorcalciumstücken gefüllt werden musste, weil die Feuerluft mit ihrem Wasserstoffgehalt im Innern des Platingefässes Wasser erzeugte, und warum die im Pyrometer befindliche Luft, deren Menge doch hätte constant bleiben müssen, zwischen 23,86 und 19,92 schwankte. Diese Anomalie sucht Becquerel durch die ganz unzulässige Hypothese zu erklären, dass das Quecksilber seines Manometers sich in der Kälte mit dem Sauerstoff der Luft verbunden habe. Nach den vorstehenden Versuchen der Verf. bedarf es weiter keiner Erklärungsversuche; die Porosität des Platins erläutert Alles. Sie ist selbst bei nicht übertrieben hohen Temperaturen so gross, dass bequem Diffusionserscheinungen damit beobachtet werden können.

X.

Ueber die zur Fruchtbildung des Weizens specifisch nothwendigen anorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten **zu Salm-Horstmar.**

Es ist mir im verflossenen Sommer endlich gelungen, den *Schlüssel* eines mich schon lange verfolgenden Räthsels: „welches sind die zur Fruchtbildung des Weizens specifisch „nothwendigen unorganischen Stoffe?

zu finden. Diesen Schlüssel hat die Natur gegeben in dem

Lepidolith von Rozena, wenigstens für den *Sommerweizen*, wie aus einem der folgenden Versuche sich ergeben wird.

Das Bodenmedium bestand aus reinem Bergkrystall, der so fein zerschlagen war, dass die grössten Splitter 1,5 Millimeter Durchmesser hatten, (die allerfeinsten waren durch Schlämmen entfernt), getrocknet, mit Salzsäure gekocht, gewaschen bis salpetersaures Silber keine Trübung gab, dann in Platin geglüht und *nochmals* gewaschen.

Die übrigen Umstände waren im Allgemeinen dieselben wie die, aus meinen früheren in diesem Journal mitgetheilten Vegetationsversuchen bekannt sind, namentlich, dass die Versuche in einem unbewohnten Zimmer, welches die Mittagsonne hat, angestellt wurden.

Alle Pflanzen wurden selbstredend mit destillirtem Wasser begossen, aber wenn die Pflanzen das dritte Blatt hatten, wurden sie mit destillirtem Wasser begossen, welches auf 100 Grm.

1 Centigrm. salpeters. Kali
2 Milligrm. Chlornatrium
und 2 „ Chlorkalium

enthielt.

Alle Zusätze waren möglichst *rein* dargestellt.

A. Am 27. Februar. Versuch mit Lepidolith.

65,000	Grm.	Bergkrystall
0,07	„	Lepidolith, fein zerrieben
0,04	„	drittel phosphorsaurer Kalk (Gmelin) nicht geglüht
0,01	„	Kieselsäurehydrat
0,02	„	kohlensaure Magnesia
0,05	„	kohlensaurer Kalk
0,02	„	schwefelsaurer Kalk
0,002	„	drittel phosphorsaure Magnesia
0,001	„	kohlens. Manganoxydul
0,02	„	basisch phosphorsaures Eisenoxyd, geglüht
0,02	„	salpeters. Kali
0,003	„	„ Natron
0,001	„	Chlornatrium
0,0003	„	Chlorkalium

In 15 Grm. destillirten Wasser gelöst.

Anmerkung. Der drittel phosphorsaure oder dreibasisch phosphors. Kalk wurde dargestellt aus salpetersaurem Kalk durch Fällung mit phosphorsaurem Ammoniak bei grossem Ueberschuss von Ammoniak.

Nachdem die zehn zuerst genannten Gemengtheile dieser Bodenmischung gut gemengt und mit dem halben Volumen der zuletzt genannten Auflösung durchfeuchtet waren, wurde das Gemenge in das aus weissem, filtrirten Wachs bestehende Gefäss eingefüllt, dann am 27. Februar 3 gewaschene Körner von Sommerweizen eingelegt, dann die zweite Hälfte obiger Auflösung langsam über die Bodenmischung gegossen und hierauf noch ungefähr zwei Grammen destillirtes Wasser auf die eingelegten Körner getropft.

Nachdem die Körner den Blattkeim zeigten, wurden zwei herausgenommen, so dass nur eine Pflanze blieb.

Diese Pflanze wuchs normal, der Halm wurde *siebenzehn* Zoll lang, die Aehre hatte vier Blüthen und trug am 27. Juni

drei vollständig ausgebildete starke *Körner.*

B. Am 27. Februar. Gleiche Bodenmischung wie bei A, aber mit Zusatz von

1 Milllgrm. schwefelsaurem Baryt
1 „ „ Strontian

hier war das Resultat ein schwächerer und etwas niederliegender Halm, zwölf Zoll lang und Blüthen mit *Staubbeutel* aber *ohne* Frucht.

Dass hier der Baryt oder Strontian oder beide nachtheilig gewirkt haben, ist kenntlich.

C. Am 2. März. Versuch mit Bodenmischung wie bei B, aber *ohne* Lepidolith und mit Zusatz von

0,12 Grm. grüner Glimmer, sehr fein zertheilt durch Abschaben mit der Schärfe eines Feuersteins.

Resultat war, ein normaler Wuchs des Halmes, der 12 Zoll lang war, aber eine Aehre *ohne* Frucht.

D. Am 20 März. Versuch *ohne* Lepidolith und *ohne* Glimmer, bei übrigens gleicher Mischung wie bei B, aber mit Zusatz von

$\frac{2}{100}$ Milligr. salpetersaurem Lithion, vom Rubidium *gereinigt*
$\frac{1}{100}$ „ *Chlorrubidium*
$\frac{2}{100}$ „ Fluorkalium.

Die Vegetation dieser Pflanze war abnorm, denn sobald das *dritte* Blatt sichtbar wurde, verrieth sich die Depression der Halmbildung, indem die Basis des *zweiten* Blattes in gleicher Höhe mit der des *ersten* Blattes stand. Beide blieben sehr kurz und das *dritte* erschien *fadenförmig* und noch kürzer. Letzteres blieb fadenförmig, war am 15. April im Absterben, ohne dass sich ein viertes Blatt bildete. Am 28. April waren *alle Blätter abgestorben*, und am 4. Mai zeigte sich am Wurzelknoten ein Nebentrieb, der mit *drei Linien* Länge wieder abstarb. So starb die Pflanze bei der sorgfältigsten Pflege.

E. Zur Controle des vorigen Versuches, wurde *ohne* die todte Pflanze zu entfernen, ein *neues* Sommerweizenkorn eingelegt, welches gut keimte.

Die aus diesem Korn wachsende Pflanze war sehr schmächtig, hatte *normale* Halmbildung, wurde 5 Zoll lang, trug eine verkrüppelte Aehre *ohne* Frucht. Dieser schmächtige Wuchs erklärt sich leicht, weil diese neue Pflanze in der Bodenmischung nur noch so viel Nahrung fand, als die zuerst darin gewachsene Pflanze übrig gelassen hatte.

Aber aus der normalen Halmbildung, durch welche sie sich von der ersten Pflanze so charakteristisch unterschied, darf man schliessen, dass ein auf die Pflanze *D* *giftig* einwirkender Zusatz, durch die Wurzeln derselben so ausgesogen wurde, dass der Rest davon die *Halmbildung* der Pflanze E nicht mehr hindern konnte.

Als nun die Wurzeln jeder dieser beiden Pflanzen untersucht wurden, fand sich, dass die von *D* sehr kurz waren, nemlich nur etwa *halb* so tief in die Bodenmischung eingedrungen waren, als die Wurzeln der Pflanze *E*, welche bis zum Boden des Gefässes eindrangen, und an ihm festgehalsen waren.

Ich vermuthe, dass die Ursache im Chlorrubidium lag.

F. Am 25. März. Versuch *ohne* Rubidium und *ohne* Fluorkalium, im Uebrigen dieselbe Mischung wie bei D;

wobei ich wiederholt bemerke, dass das Lithion auch hier *von Rubidium gereinigt* war. Die in dieser Bodenmischung wachsende Pflanze war bis zum *dritten* Blatt gesund, aber im *vierten* Blatt stehend starben *alle* Blätter an der Spitze ab, das *fünfte* Blatt fing an zu erscheinen, aber *nur fadenförmig*. Die Stellung aller Blätter war abnorm, die Halmbildung *vollständig deprimirt*. Die Blätter färbten sich zuletzt purpurroth und starben ab *ohne* Halmbildung, und so starb die Pflanze im *fünften* Blatt.

Hiernach scheint es, dass hier $\frac{2}{100}$ Milligramm salpetersaures Lithion *unter diesen Umständen zu viel war*, und darin der Grund der abnormen Vegetation dieser Pflanze lag.

Hätte diese Pflanze aber *Fluorkalium* in passender Menge in der Bodenmischung finden können, so würde das Lithion vielleicht *nicht* als Gift für die Pflanze erschienen sein, wofür der folgende Versuch spricht.

G. Am 2. April. Versuch *ohne* Rubidium, übrigens dieselbe Mischung wie bei *D*, folglich mit:

$\frac{2}{100}$ Milligr. salpetersaurem *Lithion*, *gereinigt* von Rubidium

$\frac{2}{100}$ Milligr. Fluorkalium.

Hier wurde die Halmbildung *normal* und 9 Zoll lang, mit *kleiner* Aehre aber *ohne* Frucht.

H. Am 16. April. Versuch wo die Bodenmischung von D folgende Abänderung hatte.

$\frac{1}{100}$ Milligr. reines salpeters. Lithion.
$\frac{1}{100}$ „ Fluorkalium.
$\frac{1}{1000}$ „ Chlorrubidium.
$\frac{1}{2}$ „ schwefels. Strontian.

Die Halmbildung normal und dreizehn Zoll lang, die Aehre am 27. Juni ganz entwickelt, blieb *ohne* Frucht.

I. Am 28. April. Mit folgenden Abänderungen des Versuchs D.

$\frac{1}{100}$ Milligr. salpeters. Lithion (gereinigt).
$\frac{1}{100}$ „ Fluorkalium.
$\frac{1}{100}$ „ Fluornatrium.
$\frac{1}{1000}$ „ Chlorrubidium.

$\frac{1}{100}$ Milligrm. Kupfervitriol.
1 „ Fluorcalcium.
Ohne Strontian.

Halm zehn Zoll lang, eine Aehre aber *ohne* Frucht.

K. Am 1. Mai. Versuch mit Abänderung der Mischung bei D wie folgt:

Ohne Lithion,
ohne Rubidium,
ohne Strontian,

aber mit $\frac{1}{100}$ Milligrm. Fluorkalium.

Halm sieben Zoll lang, Aehre verkrüppelt.
Ohne Frucht.

L. Am 5. Mai. Abänderung der Mischung *D*:
Ohne Lithion,
ohne Rubidium,
ohne Fluorkalium,

mit Zusatz von

1 Milligrm. Fluorcalcium,
$\frac{1}{100}$ „ Kupfervitriol.

Hier starben die drei ersten Blätter schon ab, als das 3. Blatt entwickelt war, worauf sich erst ein kurzes 4. Blatt abnorm entwickelte und endlich ein kleines fadenförmiges 5., und nachdem auch diese abgestorben, zeigten sich am Wurzelknoten ein zollanger Nebentrieb, womit ihr Leben erlosch — *ohne* Aehre. Halmlänge drei Zoll.

Hätte ich voraus gewusst, dass der *erste* Versuch mit Lepidolith *Früchte* tragen würde, so hätte ich die übrigen hier mitgetheilten Versuche ganz anders eingerichtet und *nur* Bestandtheile des Lepidoliths synthetisch anzuwenden versucht; namentlich auch Fluorlithion. Aber der böse Umstand, dass man bei diesen Versuchen *vier* Monate auf ein Resultat warten muss, machte es mir unmöglich, und ich hoffe dieses im nächsten Sommer nachholen zu können.

Höchst erwünscht würde es mir aber sein, wenn ein anderer Freund der Wissenschaft dasselbe Ziel verfolgen wollte. Die Wahl der Zusätze ist gegeben durch die genaue Analyse des Lepidoliths, die wir Professor Bunsen verdanken, — aber die *Quantität* auszumitteln, das ist die Schwierigkeit, und wie kurz ist die Zeit, denn vor Johanni

muss die Vegetation schon im vollen Gange sein — wenn diese Pflanze *Frucht* tragen soll. Wünschenswerth wäre es daher, wenn ein Anderer die aus den Bestandtheilen des Lepidoliths gewählten Zusätze — *ohne eine seiner Fluorverbindungen zu vergessen* — mit einem etwas *grösseren Bruchtheil* eines Milligramm sein Ziel verfolgte, weil ich meine kleinen Bruchtheile gewohnt bin und mit ihnen fortfahren werde.

Den 16. Januar 1864.

XI.

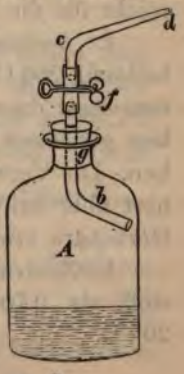
Beitrag zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, sowie des Eisens, Mangans u. s. w.

Von

Moritz Mittenzwey in Zwickau.

Die bekannte Eigenschaft der Gerbsäure und ihrer Verwandten, in alkalischen Lösungen den Sauerstoff der Luft zu verschlucken, giebt ein vortreffliches Mittel ihrer Bestimmung an die Hand.

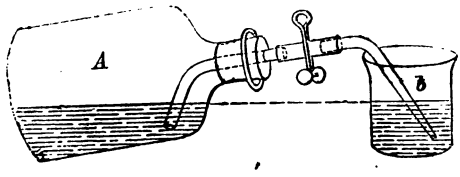
Die Einfachheit des Apparates und des Verfahrens mögen dasselbe namentlich der technischen Analyse empfehlen.



Die Luft in der beiläufig 1½ Liter fassenden Flasche *A* communicirt mit der Atmosphäre durch die gebogenen Glasröhren *b* und *c*, deren letztere bei *d* sich bis auf 1—1½ Mm. verengt. Die Verbindung derselben durch ein mässig langes Kautschukrohr *e* mit dem Quetschhahn *f* dient zum Verschluss. Mit dem Kork- oder besser Kautschukstopfen *g* kann man die Röhren-

verbindung zur Füllung und Entleerung der Flasche herausnehmen.

Vor der Ausführung einer Analyse ist es unbedingt erforderlich, dass die Luft in der Flasche vollständig erneuert und die Temperatur aller in Betracht kommenden Flüssigkeiten genau die des Arbeitslokales sei. Wenn die absorbirende Lauge (150—250 C.C.) in der Flasche selbst vorbereitet ist, verschliesst man fest, öffnet den Quetschhahn einige Augenblicke, um die eingeschlossene Luft unter den Druck der äusseren Atmosphäre zu setzen, und beschleunigt durch heftiges Schütteln die Verschluckung des Sauerstoffs, wobei man durch Umlegen eines Tuches um die Flasche jede Temperaturerhöhung durch die Handwärme vermeidet. Aus einem mit Wasser gefüllten und gewogenen Becherglase *b* lässt man nach jedesmaligem Schütteln Wasser zufliessen, indem man Sorge trägt, dass beide Flüssigkeiten in gleichem Niveau stehen, wie es nebenstehende Zeichnung versinnlicht. Steigt nach fortgesetztem Schütteln von *b* nichts mehr nach *A*, so ist der Versuch beendigt, und die Gewichtsdifferenz in Grammen der ersten und letzten Wägung des Becherglases giebt direct das Volum des verschluckten Sauerstoffes in Cubikcentimetern, welches nach Bedürfniss auf Gewicht bei 0° und 760 Mm. Druck reducirt wird. Eine noch für 0,2 Grm. empfindliche Wage reicht für die Wasserwägungen vollkommen aus.



I. Gerbsäure und *Gallussäure.* In die Flasche kommen beiläufig 200 C.C. einer Kali- oder Natronlauge von 3—5 p.C., man lässt dann 1,000 Grm. Gerb- oder Gallussäure in Papier lose gewickelt hineinfallen und verfährt wie oben beschrieben. Die Verschluckung findet anfangs äusserst rapid statt, hört aber bei Gallussäure in kurzer Zeit ganz auf, während Gerbsäure etwas mehr Zeit verlangt.

1,000 Grm. Gerbsäure absorbiren dieselbe Menge Sauerstoff als 0,700 Grm. Gallussäure, nämlich 175 C.C. bei *20° C.*

Zu bemerken ist hierbei, dass die grösste Abweichung vom Mittel aus 12 Versuchen für die Gerbsäure 2 C.C., und für die Gallussäure 1,2 C.C. betrug. Man kann mit Leichtigkeit 6—10 Versuche gleichzeitig ausführen, und beobachtet man dabei für alle Flaschen ein gleiches Verfahren, so lässt sich die Sicherheit der Bestimmung noch vergrössern, namentlich schüttle man vor dem jedesmaligen Zufliessenlassen des Wassers alle Flaschen eine bestimmte gleich lange Zeit, etwa 60 oder 120 Secunden ununterbrochen, ferner verwende man immer eine Lauge von nahezu demselben Gehalte (eine Natronlauge von 2—3 p.C. NaO oder eine Kalilauge von 3—5 p.C. KO). Versuche haben ergeben, dass für sehr starke Laugen die Resultate absolut unbrauchbar werden. So absorbirten 1,000 Grm. Gerbsäure in 200 C.C. einer Kalilauge von 35 p.C. KO, nach dem heftigsten und nachhaltigsten Schütteln nicht mehr als 22 C.C. Sauerstoff. Ein so unerwartetes Resultat regt zu weiteren Versuchen in diesem Sinne an. Es ist kaum nöthig, noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Capacität der Flaschen dem zur Wirkung kommenden Sauerstoff proportional sein muss.

Wie schon bemerkt, verschluckt die Gallussäure den Sauerstoff mit bedeutend grösserer Heftigkeit als die Gerbsäure.

1,000 Grm. Gerbsäure absorbirte nach 60 Secunden langem Schütteln im Mittel 23,4 C.C., während 0,700 Grm. Gallussäure in derselben Zeit im Mittel 71 C.C. Sauerstoff verschluckten, da doch beide Mengen nach *vollständiger* Absorption ein und dasselbe Volum (175) binden.

Es liegt hierin ein Fingerzeig, ein *Gemisch* beider Säuren auf den ungefähren Gehalt an beiden zu untersuchen. Man habe z. B. für 2,000 Grm. einer Substanz gefunden, dass 140 C.C. überhaupt gebunden worden sind, so entsprechen dieselben einem Gehalte von $\frac{140}{175} = 0{,}800$ Grm. Gerbsäure oder von $\frac{140}{175} . 0{,}7 = 0{,}560$ Gallussäure. Zu einem zweiten entscheidenden Versuche wägt man nun so viel Substanz ab, dass *dieselbe* genau 175 C.C. binden würde,

in diesem Falle also $2.\frac{175}{140} = 2{,}500$ Grm., und schüttle 60 Secunden lang heftig. Gesetzt, man fände nach dieser Zeit 40 C.C. absorbirt, so liegt hierin ein entschiedener Beweis von dem Vorhandensein beider Säuren, und man kann selbst einen Schluss auf das ungefähre Verhältniss wagen. Hätte man für verschiedene verschluckungsäquivalente Gemische beider Säuren genaue Zahlen auf eine gewisse Zeit des Schüttelns, etwa 120 Secunden (nach einigen Versuchen ist für diese Dauer der Unterschied noch viel eclatanter), so wären wohl auch positiv brauchbare Resultate zu erwarten. Gleich viel und gleich starke Laugen, sowie Flaschen von gleicher Capacität und Form sind selbstverständliche Prämissen.

Die Sache selbst soll damit nur angedeutet sein, da sie dem Analytiker grossen Spielraum lässt.

Folgende, für 60 Secunden gültige und das Mittel aus 3 Versuchen repräsentirende Zahlen (die Flaschen fassten 1,4 Liter) lassen eine innere Uebereinstimmung nicht vermissen:

1,000 Grm.	Gerbsäure	} brauchten 23,4 C.C.	
0,000 „	Gallussäure		
0,900 „	Gerbsäure	} = 27,5 C.C.	
0,070 „	Gallussäure		
0,700 „	Gerbsäure	} = 38 C.C.	
0,210 „	Gallussäure		
0,570 „	Gerbsäure	} = 44 C.C.	
0,300 „	Gallussäure		
0,300 „	Gerbsäure	} = 57 C.C.	
0,490 „	Gallussäure		
0,200 „	Gerbsäure	} = 61 C.C.	
0,560 „	Gallussäure		
0,000 „	Gerbsäure	} = 71 C.C.	
0,700 „	Gallussäure		

Ein etwas umständlicheres doch absolut scharfes Verfahren ist das folgende:

Das Gemisch wird in einem gemessenen Volum Wasser gelöst, die Gerbsäure durch eine hinreichende Menge Thierhaut oder Blase ausgefällt, bis Leimlösung nicht mehr trübt, und ein bekanntes Volum der nur noch gallussauren Lö-

sung in der Absorptionsflasche untersucht, wodurch sich die Gallussäure bestimmt. Da man die Gesammtmenge beider Säuren durch einen zweiten Versuch mit der Substanz selbst leicht ermitteln kann, so sind nunmehr alle Data zur Berechnung gewonnen. Die Gerbsäure lässt sich noch controliren durch einen Versuch, den man mit der gegerbten Haut vornimmt, nachdem sie einige Zeit, zur Entfernung der mechanisch beigemengten Gallussäure, in warmem Wasser gelegen hat.

Behufs Gehaltsermittelung an Gerbstoff in Leder, Galläpfeln, Sumach, Rinden u. s. w. verfährt man in ähnlicher oder gleicher Weise, wie es für das reine Tannin gezeigt wurde. Ist der ungefähre Gehalt nicht etwa schon bekannt, so ist es vortheilhaft, einen Vorversuch mit nicht zu viel Substanz anzustellen, und hieraus diejenige Menge zu berechnen, welche beiläufig 175 C.C. Sauerstoff bindet. Macht man nun noch einen Parallelversuch mit 1 Grm. Tannin, so verräth sich die Gegenwart der Gallussäure sofort nach 120 Secunden langem Schütteln, auch fallen bei Berechnung der Analyse die Correctionen für Temperatur und Barometerstand weg. In nur einigermaassen geübten Händen genügt diese Methode, wie eine grosse Anzahl verschiedener und vergleichender Versuche zeigten, allen Ansprüchen an analytische Schärfe. Ob die Verschluckungscapacität aller sogenannten Gerbsäuren mit derjenigen der Eichengerbsäure identisch ist, bleibt noch eine offene Frage, deren Beantwortung auch für die Theorie dieser merkwürdigen Verbindungen von Bedeutung werden kann.

Leder (4—7 Grm.) wird in Form möglichst dünner Schnitzel vorher mit etwa 200 C.C. warmen Wassers digerirt, abkühlen lassen und Schnitzel mit Wasser in die Flasche gebracht, in welche man noch 7—10 Grm. Kalistängelchen, mit Papier umwickelt, fallen lässt, und nun mit Schütteln beginnt.

Sumach, Rinden u. dergl. behandelt man ebenso, oder bereitet vorher einen heiss filtrirten wässrigen Auszug. Hierbei bemerkt man immer, dass je nachdem man Auszug für sich oder mit der Substanz analysirt, die Resultate differiren und zwar im letzteren Falle höher ausfallen. So be-

rechnete sich für einen lufttrocknen Sumach ein Gehalt von 16,36 p.C. und 19,2 p.C. Gerbstoff.

Es scheint demnach, wie auch von anderer Seite bemerkt worden ist, dass ein Theil des Gerbstoffs fester gebunden ist und der lösenden Einwirkung des Wassers widersteht.

Galläpfel, Catechu u. s. w. werden in gepulvertem Zustande genau wie reine Gerbsäure behandelt.

II. Eisenverbindungen. Dieselben werden durch Reduction mit Zink als Oxydul in Lösung gebracht, die überschüssige Säure durch kaustisches Natron oder Kali (Ammoniak oder kohlensaure Alkalien sind zu vermeiden) möglichst abgestumpft, die Lösung in die Absorptionsflasche gegossen und einige umwickelte Stängelchen Kali mit hineingeworfen. Die Verschluckung ist in ganz kurzer Zeit vollständig erfolgt. An Zuverlässigkeit steht dieses Verfahren keinem anderen nach, und empfiehlt sich neben den Methoden von Margueritte und Fuchs durch das Wegfallen einer Menge von Vorsichtsmaassregeln. 50 C.C. einer Oxydullösung, welche 1,395 Grm. Fe enthielten, verschluckten in 3 Versuchen 148,0 C.C. — 148,44 C.C. — 148,40 C.C. Sauerstoff von 19° C., im Mittel 148,28 C.C., welche bei dieser Temperatur 0,1987 Grm. wiegen und 1,391 Grm. Fe entsprechen. Die Bestimmung von Oxyd neben Oxydul wird gleich der von Eisenoxyd neben Manganoxydul ausgeführt.

III. Manganverbindungen. Da man dieselben sehr leicht als Oxydul in Lösung bringen kann, so weicht die Analyse nicht von der des Eisenoxyduls ab; unbedingt erforderlich ist es jedoch zu wissen, bis zu welchem Grade das Oxydul den Sauerstoff bindet. Leider wurde ich von der ferneren Beschäftigung mit diesem Gegenstande überhaupt abgehalten und die folgenden Verhältnisszahlen sind das Resultat nur eines einzigen Versuches, demzufolge ein Gewichtstheil verschluckter Sauerstoff 4,34 Gewichtstheile Mangan entsprechen, woraus sich fast genau die Oxydationsstufe Mn_5O_6 berechnet. Bis nicht ganz sicher ermittelte Werthe vorliegen, ist es überflüssig, auf eine rationelle Formulirung der resultirenden Oxydationsstufe einzugehen; so viel steht

jedoch fest, dass die Oxydation nicht bis zur Stufe des Bioxyds fortschreitet, wie man vielfach noch glaubt.

Eine Bestimmung des Mangans neben Eisen wird man so ausführen, dass das erstere ein Mal mit dem Oxydul und das andere Mal mit dem Oxyd des Eisens in Lösung auf die Absorptionskraft untersucht wird. Die Combinirung beider Resultate führt auf die gesuchten Werthe.

Wie man auf diesem Wege unter Zuhülfenahme einer Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalt den activen Sauerstoff im

Braunstein, *Chlorkalk* u. s. w. titriren kann, bleibt in jedem einzelnen Falle dem Ermessen des Analytikers anheimgestellt.

Indigo möchte folgendermaassen zu untersuchen sein:

In einer hohen gut verschliessbaren Glasflasche wird der feingepulverte Indigo mit Kali oder Kalk und einem Eisenoxydulsalz unter Hinzugabe einer passenden Menge Mineralöls (etwa gereinigtes schweres Braunkohlentheeröl) reducirt. Wenn sich der Niederschlag möglichst vollständig abgesetzt hat, hebt man mittelst einer Pipette ein gewisses Volum der klaren Indigweisslösung heraus, und zwar so, dass auch beim Saugen immer eine Oelschicht oben in der Pipette schwimmt, entleert sie dann vorsichtig in die Absorptionsflasche gleichfalls unter eine Schicht Oel und bewirkt nun durch Schütteln die Rückbildung des Indigblau. Der Theorie nach entsprechen 8 Gewichtstheile gebundener Sauerstoff 131 Gewichtheilen Indigblau, oder für 1 Grm. Indigblau wären 45,7 C.C. Sauerstoff von 20° C. erforderlich; aus diesen Zahlen ersieht man zugleich, welchen Grad von Genauigkeit die Indigoanalyse auf diesem Wege verspricht.

Zum Schlusse kann ich den Wunsch nach Fortsetzung dieser Versuche nicht unterdrücken, da sich eine willkommene Bereicherung der Volumetrie im Besonderen und der Oxydationserscheinungen überhaupt davon erwarten lässt.

Zwickau, am 18. Januar 1864.

XII.

Untersuchungen über die Fäulniss.

Das Studium der Gährungserscheinungen, über welches wir zuletzt berichteten (dies. Journ. LXXXV, 465) hat Pasteur zu weiteren Untersuchungen über die sogenannte Fäulniss geführt (Compt. rend. LVI, 1189). Der Ausdruck „Fäulniss" ist theils zu umfassend, weil er wesentlich verschiedene Erscheinungen zusammennimmt, theils zu beschränkt, weil er zusammengehörige Phänomene auseinanderreisst. Diess wird sich am Ende der Darlegung des Verf. deutlich herausstellen.

Das allgemeine Resultat der gegenwärtigen Versuche des Verf. ist: *die Fäulniss wird durch organische Wesen aus dem Geschlecht Vibrio hervorgerufen.*

Ob die schon von den Mikroskopikern der letzteren Jahrhunderte gekannten und von Ehrenberg zu 6 Arten normirten Vibrionen mit den von ihm beobachteten identisch seien oder nicht, lässt der Verf. vorläufig dahin gestellt. Genug, sie repräsentiren sechs verschiedene animalische Fermente der Fäulniss, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie durch freies Sauerstoffgas sterben, wenn nichts sie vor dessen Einwirkung schützt, eine Thatsache, die bekanntlich der Verf. schon früher bei der Buttersäuregährung beobachtet hatte (dies. Journ. LXXXV, 469).

Die Bedingungen, unter denen Fäulniss eintritt, können sehr mannichfaltig sein. Wenn die Flüssigkeit einer Fäulniss fähigen Materie der freien Luft ausgesetzt wird, so vergeht bekanntlich eine je nach Temperatur, Neutralität, saurer oder alkalischer Beschaffenheit des Liquidums verschiedene Zeit, ehe die Fäulniss bemerklich ist, im günstigsten Fall tritt sie nach 24 Stunden ein. Während dieser ersten Zeit beobachtet man eine Bewegung in der Flüssigkeit, welche durch die Verzehrung des in ihr gelösten Luftsauerstoffs und Ersatz desselben durch Kohlensäure hervorgerufen wird. In der neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit fällt das Verschwinden des Sauer-

stoffs zusammen mit der Entwickelung der kleinsten Infusorien *Monas crepusculum* und *Bacterium termo*. Diese bewegen sich nach allen Richtungen und daher die Trübung der Lösung. Wird in diesem Stadium die Flüssigkeit dem ferneren Luftzutritt entzogen, so gehen nach vollendeter Sauerstoffabsorption diese Infusorien zu Grunde und senken sich auf den Boden des Gefässes. Enthält nun die Flüssigkeit keine fruchtbaren Keime derjenigen Fermente, von denen weiter die Rede sein soll, dann bleibt sie unverändert, ohne zu faulen oder zu gähren — ein jedoch nur seltener Fall. Im Gegentheil aber beginnt nach der ersten Periode die Entwickelung der Vibrionen, die des Sauerstoffs nicht bedürfen, und dann treten alle Zeichen der Fäulniss auf. Der hierbei bemerkliche üble Geruch hängt hauptsächlich vom Schwefelgehalt der faulenden Materie ab; er ist z. B. sehr unbedeutend, wenn die in Wasser löslichen Eiweissstoffe der Bierhefe faulen oder wenn die sogenannte Buttersäuregährung eintritt, welche wegen der Natur ihres Ferments nichts anderes als ein Fäulnissphänomen ist.

Wenn aber nach eingetretenem Beginn der Fäulniss die Flüssigkeit in weitem Gefäss fernerhin dem Luftzutritt zugänglich ist, so erzeugen sich auf der Oberfläche neue Bacteriums etc. und diese bilden allmählich eine Haut, in der sich auch verschiedene Mucedineen ansiedeln, und diese schützen in ihrer Vegetation die darunter befindliche Flüssigkeit vor dem Eindringen des Sauerstoffs. Im Innern entwickeln sich daher die Vibrionen lebhaft und gehen selbst bis in die Haut der Oberfläche hinein, und es scheint, als ob sie unter gewissen Bedingungen auch an der Luft leben könnten, ohne jedoch dann Fermente zu sein. (Der Verf. schlägt desshalb vor, die ohne Sauerstoff sich entwickelnden Wesen *Anaërobii*, die des Sauerstoffs bedürftigen *Aërobii* zu nennen; die Anaërobii könnte man unter die Classe *Zymica* (ζυμη, Ferment) stellen, die Aërobii unter die Classe *Azymica*.)

Es finden demnach in der faulenden Flüssigkeit zwei Arten chemischer Wirkung statt: die Vibrionen im Innern wandeln die stickstoffhaltigen Substanzen in einfachere aber immer noch complexe Verbindungen um, die Bacteriums,

Mucors etc. verbrennen diese Producte zu Wasser, Kohlensäure und Ammoniak.

In dem Fall, wo die faulende Flüssigkeit in dünner Schicht der Luft Preis gegeben ist, können Gährung und Fäulniss durchaus unterbleiben und die Substanz bietet dann blos die Erscheinungen der Verbrennung dar.

Wenn die Fäulniss unter Abschluss der Luft vor sich geht, bleiben die Producte der faulenden Materie unverändert, d. h. die Zerstörung geht nicht so weit vor sich als bei Zutritt der Luft. Fault z. B. milchsaurer Kalk ohne Luftzutritt, so entsteht unter anderen Producten buttersaurer Kalk und dieser wird unverändert bleiben; nicht so an der Luft, wo die Haut der Oberfläche nach und nach ihn verbrennt, wenn nicht reichliche Kohlensäureentwickelung einen Schutz dagegen bildet. Aehnliches geschieht mit einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche unter Luftabschluss gährt, der Alkohol bleibt in ihr unverändert, bei Zutritt der Luft aber wird er zu Essigsäure und schliesslich zu Wasser und Kohlensäure. Enthält die Zuckerlösung auch stickstoffhaltige Stoffe, dann erscheinen zuletzt Vibrionen und Fäulniss, bis endlich auch die Vibrionen durch die Mucedineen verbrannt werden und zuletzt Alles in die Luft und das Mineralreich zurückkehrt.

Die festen thierischen Körper empfangen die Keime niederer Wesen zunächst auf ihrer Oberfläche und hier beginnt die Fäulniss zuerst. Ein ganzes Thier hat nach dem Tode in seinem Darmkanal eine Menge von Keimen und schon völlig entwickelten Vibrionen und daher ist hier die Fäulniss unter den gegebenen Umständen eine viel schnellere.

Wenn ein Stück Muskelfleisch gegen Fäulniss geschützt (z. B. in mit Alkohol getränkter Leinwand) aufbewahrt wird, so erhält es sich dennoch nicht unverändert. Es tritt eine Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit des Fleisches und den festen Theilen ein, in Folge deren neue Substanzen entstehen und diese ertheilen dem Fleisch einen anderen Geschmack. In grösseren Massen Fleisch entwickelt sich eine Art Brand, die wesentlich von der Fäulniss verschieden ist.

XIII.

Essigsäure und fette Säuren bei der weinigen Gährung.

Im Verlauf von Untersuchungen über den Wein machte Béchamp die Beobachtung, dass das Destillat der Weine stets sauer reagire und schrieb diess der aus dem Aldehyd entstandenen Essigsäure zu. Nachmals aber bemerkte er, dass auch ganz frische Weine und selbst solche, die unter Abschluss der Luft gegohren hatten, eine solche Menge saures Destillat lieferten, dass er aus 80 Liter 300 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron gewann. Er beschloss daher, dem Ursprung der Essigsäure als Gährungsproduct genau nachzuspüren und fand, dass sie nicht als ein zufälliges Oxydationsproduct des Alkohols angesehen werden dürfe (Compt. rend. LVI, 970), sondern ein steter Begleiter des gährenden Zuckers sei.

Es wurden in mit Kohlensäure gefüllten Apparaten zunächst zwei Mal 8 Kilogrm. reiner Rohrzucker mit 42 Liter Wasser und 800 Grm. gut gewaschener Teighefe bei 15 bis 30° der Gährung unterworfen und dann 3 Kilogrm. Zucker mit 15 Liter Wasser und einem Theil der bei der Gährung der ersteren gewonnenen Hefe. Man destillirte hierauf bis zu $\frac{1}{30}$ Volum Rückstand ab, sättigte das von Anfang bis Ende der Destillation sauer reagirende Destillat mit kohlensaurem Natron, destillirte den Weingeist ab und verdampfte an der Luft zur Trockne. Der Salzrückstand wurde mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat, mit kohlensaurem Natron abgesättigt, zur Krystallisation gebracht. Ehe diess geschieht, gelatinirt die Lösung beim Erkalten, bildet aber doch nachher Krystalle von essigsaurem Natron, die mit einer deliquescirenden Schicht überzogen sind. Ausbeute aus 19 Kilogrm. Zucker 65 Grm. Krystalle. Diese wurden von Neuem mit Schwefelsäure zersetzt und lieferten eine Flüssigkeit, auf deren Oberfläche eine etwa 2 C.C. dicke ölige Schicht ranzig riechender Fettsäuren sich ansammelte. Nachdem diese abgehoben, destillirte man die wässrige

Flüssigkeit und erhielt daraus eine weniger nach fetten Säuren riechende Essigsäure, aus welcher durch Fractionirung bei 120° ein Theil abgesondert und in Acetylchlorür umgewandelt wurde. Welcher Natur die beigemengten ranzigen Säuren seien, wird der Verf. später untersuchen.

Diese Bildung der Essigsäure und anderer fetter Säuren findet nicht nur bei Gährungsversuchen im Grossen statt, sondern der Verf. gewann auch ganz ähnliche Resultate bei Anwendung von nur 136 Grm. Zucker. Die Beobachtung Lavoisier's über die Entstehung der Essigsäure bei Gährung des Zuckers (etwa 3 p.C. vom angewandten Zucker ist also richtig, obwohl sie Pasteur (Ann. de Chim. et Phys. LVIII, 360) in Abrede stellt.

Hierauf erwiedert Pasteur (Compt. rend. LVI, 989): er habe die von Lavoisier angegebene Thatsache rücksichtlich der Essigsäure nicht in Abrede gestellt, sondern nur die Quelle der Essigsäure als eine zufällige betrachtet. Sie sei entstanden entweder durch Einwirkung der Luft auf den Weingeist unter besonders günstigen Bedingungen, oder aus anderen der Weinhefe beigemengten besonderen Hefearten (Mycodermen u. dergl.). Denn wenn man mit völlig reiner Weinhefe Zucker gähren lasse, so könne man durch den Geruch keine Spur flüchtiger Säuren wahrnehmen, obwohl die Dämpfe bekanntlich stets schwach sauer reagiren.

Nachdem auf diese Bemerkung Pasteur's Béchamp entgegnet hatte (Compt. rend. LVI, 1088), dass er nicht blos eine saure Reaction des Destillats beobachtet, sondern auch die Essigsäure isolirt habe und zwar unter Bedingungen, die keinen Verdacht zufälliger Entstehung zulassen, erhebt Pasteur den Einwurf, dass die Bierhefe sehr oft von fadenförmigen Hefepilzen begleitet werde, welche die Ursache der Entstehung von Essigsäure, Milchsäure, anderen fetten Säuren und selbst von der Krankheit des Weinstocks seien, und dass Béchamp sich von der Abwesenheit dieser Pilze in seiner Hefe nicht überzeugt zu haben scheine (Compt. rend. LVI, 1009). Die Thatsache von der Anwesenheit der fetten Säuren im Destillat des gegohrenen *Zuckers bestreite* er nicht, aber ob sie aus dem Zucker

oder aus der Hefe stammen, sei erst noch sicher festzustellen.

Hierauf erwiedert Béchamp (Compt. rend. LVI, 1231): er habe auch gar nicht behauptet, dass die Essigsäure aus dem Zucker stamme, seine Mittheilungen lassen darüber Freiheit ihre Entstehung eben so gut aus dem Zucker als aus der Hefe anzunehmen. Gegen den Vorwurf, eine unreine Hefe angewendet zu haben, verwahre er sich; denn wenn er auch nicht ausdrücklich die Abwesenheit von fadenförmigen Pilzen in ihr angeführt habe, so sei sie doch von bester Beschaffenheit gewesen und habe nur aus Kügelchen bestanden, sowohl vor als nach den Gährungsversuchen.

Was aber den Hauptpunkt anbetreffe, den Pasteur in seiner Abhandlung (Ann. de Chim. l. c. §. IX) berührt, dass nämlich in gegohrener Zuckerlösung vorhandene Essigsäure nur dann angetroffen werde, wenn die Flüssigkeit unter ganz besonderen Bedingungen der Luft ausgesetzt war, so involvire dieser Anspruch die Voraussetzung, dass Pasteur sich überzeugt habe, es finde unter Luftabschluss mit frischer Hefe keine Essigbildung statt. Diess müsse er bestreiten und dafür seien seine ersten experimentellen Mittheilungen, welche ja Pasteur bestätige, der Beleg.

XIV.

Ueber die Bildung der Aether.

Die Untersuchungen, welche früher Berthelot in Gemeinschaft mit Pean St. Gilles in Bezug auf die Bildung und Zersetzung der Aether angestellt hatte (s. dies. Journ. LXXXVIII, 7) umfassten die Einwirkung reiner wasserfreier Alkohole und concentrirter Säurehydrate nur mit ein wenig Wasser vermischt. Im weiteren Verlauf hat Berthelot *die Einwirkung* der genannten Körper auf einander

untersucht bei Gegenwart von mehr Wasser und zwar sowohl wenn nur eine Säure und ein Alkohol (Compt. rend. LVI, 1131), als auch wenn mehrere Alkohole und mehrere Säuren gleichzeitig auf einander wirkten (Compt. rend. LVI, 1168).

Die sehr verdünnten Mischungen dieser Art haben ausser dem theoretischen noch ein besonderes praktisches Interesse der Aetherification, weil sie die Nachahmungen derjenigen Flüssigkeiten sind, die wir im Wein, Branntwein und anderen gegohrenen Getränken besitzen.

Die Resultate der Untersuchungen geben wir in tabellarischer Zusammenstellung:

I. Es traten in Wechselwirkung 75 Th. Alkohol + 25 Th. Wasser = 1 Aeq. $C_4H_6O_2$ + 1,72 Aeq. $\dot{H}$

Aeq.		Stunden.		Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,13	$C_4H_4O_4$	während 54 bei	180°	74,7	74,7
„ 0,33	„	„ 54 „	180°	68,4	68,4
„ 0,71	„	„ 54 „	180°	60,2	60,2
„ 1,0	„	berechnet		55,0	55,0
„ 1,40	„	während 54 „	180°	47,9	67,6
„ 2,0	„	„ 48 „	160°	37,7	75,0

II. Es wirkten auf einander 50 Th. Alkohol + 50 Th. Wasser (= 1 Aeq. $C_4H_6O_2$ + 5,12 Aeq. $\dot{H}$)

Aeq.		Stunden.		Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,10	$C_4H_4O_4$	während 69 b.	160—180°	52,5	52,5
„ 0,18	„	„ 69 „	„	49,6	49,6
„ 0,31	„	„ 69 „	„	46,8	46,8
„ 0,83	„	„ 69 „	„	40,7	40,7
„ 1,0	„	berechnet		38,5	38,5
„ 1,65	„	während 69 „	„	30,2	49,8

III. 25 Th. Alkohol + 75 Th. Wasser (= 1 Aeq. $C_4H_6O_2$ + 15,3 Aeq. $\dot{H}$)

Aeq.		Stunden.		Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,175	$C_4H_4O_4$	während 69 b.	160—180°	24,0	24,0
„ 0,38	„	„ 69 „	„	23,9	23,9

Aeq.	Stunden.	Grenzwerth bezogen auf d. ganzen Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,76 $C_4H_4O_4$	während 69 b. 160—180°	21,4	21,4
„ 1,0 berechnet		21,0	21,0
„ 1,33 $C_4H_4O_4$	„ 69 „ „	20,5	27,7
„ 2,00 „	„ 69 „ „	19,1	37,8

IV. 10 Th. Alkohol + 90 Th. Wasser (= 1 Aeq. $C_4H_6O_2$ + 46 Aeq. $\dot{H}$)

Aeq.	Stunden.	Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,03 $C_4H_4O_4$	während 157 b. 160—180°	14 ungefähr	14
„ 0,06 „	„ 157 „ „	12	12
„ 0,20 „	„ 157 „ „	12,7	12,7
„ 0,38 „	„ 157 „ „	12,4	12,4
„ 0,45 „	„ 157 „ „	11,7	11,7
„ 0,80 „	„ 157 „ „	11,0	11,0
„ 1,0 „	„ 157 „ „	11,6	11,6

Diese Mischung entspricht den gewöhnlichen weinigen Flüssigkeiten, und die darin entstehende Quantität Aether ist nicht unbedeutend, im Ganzen proportional der vorhandenen Säure, wenigstens innerhalb der Grenzen von 0,03 und 1 Aeq. Säure.

V. 10 Th. Alkohol + 90 Th. Wasser in Wechselwirkung

	Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,055 Aeq. Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, während 126 Stunden bei 135°	13,0	13,0
„ 0,067 Aeq. Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, während 96 Stunden bei 130°	12,9	12,9
„ 0,125 Aeq. Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, während 96 Stunden bei 130°	11,0	11,0
„ 0,19 Aeq. Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, während 96 Stunden bei 130°	11,7	11,7
„ 0,03 Aeq. Bernsteins., $C_8H_6O_8$, während 64 Std. bei 160—180°	14,0	14,0
„ 0,055 Aeq. Bernsteins., $C_8H_6O_8$, während 157 Std. bei 160—180°	12,0	12
„ 0,20 Aeq. Bernsteins., $C_8H_6O_8$, *während 157 Std. bei 160—180°*	12,5	12,5

VI. 20 Th. Glycerin + 80 Th. Wasser (= 1 Aeq. $C_6H_8O_6$ + 41 Aeq. $\dot{H}$)

Aeq.		Stunden.	Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,05	$C_4H_4O_4$ während	157 b. 160—180°	12,0	12,0
„ 0,18	„ „	96 „ 130°	12,3	12,3
„ 0,18	$\frac{C_8H_6O_8}{2}$ „	96 „ „	12,1	12,1

VII. 5 Th. Alkohol + 95 Th. Wasser (= 1 Aeq. $C_4H_6O_2$ + 97 Aeq. $\dot{H}$)

Aeq.		Stunden.	Grenzwerth bezogen auf d. ganze Säure.	1 Aeq. Säure.
mit 0,25	$C_4H_4O_4$ während	69 b. 160—180°	7,5	7,5
„ 0,50	„ „	69 „ „	7,3	7,3
„ 1,0	berechnet		8,0	8,0
„ 1,27	$C_4H_4O_4$ „	69 „ „	8,0	8,0
„ 1,5	„ „	69 „ „	8,1	8,1
„ 3,0	„ „	69 „ „	8,2	8,2

Bei den Versuchen mit einem Alkohol und zwei Säuren hat der Verf. die Totalmenge des durch die Säuren neutralisirten Alkohols bestimmt, ohne zu ermitteln, in welcher Proportion die Säuren daran Theil nehmen.

VIII. 2 Aeq. Alkohol, 1 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Benzoësäure lieferten den Grenzwerth des ätherificirten Alkohols = 6,5, d. h. eben so gross, als jede der beiden Säuren für sich.

5 Aeq. Alkohol + 230 Aeq. Wasser lieferten mit 0,5 Aeq. $C_4H_4O_4$ und 0,5 Bernsteinsäure $\left(\frac{C_8H_6O_8}{2}\right)$ den Grenzwerth 12,9, während die correspondirende Mischung mit Essigsäure allein den Werth 12,7 und mit Bernsteinsäure allein den Werth 12,5 gab.

IX. 5,6 Glycerin $C_6H_8O_6$ + (5,6.41)$\dot{H}$ lieferte mit 0,5.$C_4H_4O_4$ und 0,5.$\frac{C_8H_6O_8}{2}$ den Grenzwerth 12,2, während in der correspondirenden Mischung mit blosser Essigsäure der Werth 12,3 und mit blosser Bernsteinsäure der Werth 12,1 erhalten wurde.

X. 1 Aeq. Weingeist, 1 Aeq. Holzgeist und 1 Aeq. Amylalkohol gaben in Gemisch mit 3 Aeq. Benzoësäure den Grenzwerth 65,8.

XI. Gemische mehrerer Alkohole, darunter auch mehratomige, mit einer Säure.

Aeq.			Grenzwerth.	
1 Essigsäure 1,8 Alkokol 1,1 Glycerin	während 114 Stunden bei 160°		84,0	
Aeq.				
1 Essigs. 2,9 Alkohol	während 114 St. bei 160°		87,3	Mittel 84,2
1 Essigs. 2,9 Glycerin	„ 114 „ „ „		79,0	
Aeq.				
1 Essigsäure 0,8 Alkohol 0,6 Glycerin	während 66 Stden. bei 160—180°		72,2	
Aeq.				
1 Essigs. 1,4 Alkohol	während 66 St. b. 160—180°		76,5	Mittel 73,7
1 Essigs. 1,4 Glycerin	„ 66 „ „ „		71,0	
Aeq.				Grenzwerth.
1 Essigsäure 2,7 Alkohol 2,8 Glycerin 236,5 Wasser	während 96 Stunden bei 130°			12,1
	Die vorigen Gemengtheile mit Ausschluss des Glycerins	während 96 St. b. 130°		12,7
	Dieselben mit blossem Glycerin	„ 96 „ „ „		12,3
Aeq.				
1 Bernsteinsäure, $\frac{C_8H_6O_8}{2}$ 2,6 Alkohol 2,8 Glycerin 232,5 Wasser		„ 96 „ „ „		12,6
	Das vorige Gemisch blos mit Alkohol	„ 96 „ „ „		12,5
	Das vorige Gemisch blos mit Glycerin	„ 96 „ „ „		12,1

XII. Gemische mehrerer Alkohole und mehrerer Säuren:

Aeq.			Grenzwerth.
0,5	$C_4H_4O_4$	während 96 Stunden bei 130°	12,6
0,5	$\frac{C_8H_6O_8}{2}$		
2,7	Alkohol		
2,8	Glycerin		
236,5	Wasser		

XV.

Ueber das amerikanische Erdöl.

Im weiteren Verlauf ihrer Untersuchungen über die Zusammensetzung des amerikanischen Erdöls (dies. Journ. LXXXVIII, 314) stiessen J. Pelouze und A. Cahours (Compt. rend. LVII, 62) auf eine Probe, welche noch flüchtigere Kohlenwasserstoffe barg, als die früheren. Sie erhielten etwa als $\frac{1}{6}$ vom Volum ein Destillat unter 35° und sonderten daraus durch Fractionirung eine zwischen 5 und 10° siedende Flüssigkeit ab, die mit Chlor behandelt nach üblicher Reinigung eine Verbindung von 64—68° Siedepunkt der Zusammensetzung C_8H_9Cl und der Dampfdichte 3,302 (bei 114° bestimmt) lieferte. Diese war also *Butylchlorür* und demnach muss der flüchtigste Gemengtheil des Erdöls *Butylwasserstoff* gewesen sein mit einem Siedepunkt von nahe 0°.

Amylwasserstoff und Caproylwasserstoff gaben mit Chlor ebenfalls die entsprechenden Chlorüre und in gleicher Weise der Oenanthylwasserstoff, aus welchem die Verf. das Chlorür $C_{11}H_{15}Cl$ von 148—152° Siedepunkt und der Dampfdichte 4,779 (bei 200° genommen) erhielten.

Das *Caprylhydrür*, $C_{16}H_{18}$, lieferte als erstes Chlorproduct eine Flüssigkeit, $C_{16}H_{17}Cl$, von 168—172° Siedepunkt und 5,273 (berechnet 5,201) Dampfdichte.

Das *Pelargylhydrür*, $C_{18}H_{20}$, gab mit Chlor, $C_{18}H_{19}Cl$, von 185—188° Siedepunkt und 5,769 Dampfdichte (bei 238° genommen) berechnet 5,693.

Die folgenden Kohlenwasserstoffe zwischen C_{20} und C_{30} lieferten alle Chlorverbindungen von der den Haloidätherarten entsprechenden Zusammensetzung, aber ihre Siedepunkte liegen meist so hoch (zwischen 220 und 300°), dass ihre Dampfdichten nicht ohne Zersetzung bestimmt werden konnten.

Die höheren Kohlenwasserstoffe, durch Fractionirung getrennt, reinigten die Verf. durch successive Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, Soda, Chlorcalcium und Natrium.

Das *Laurylhydrür*, $C_{24}H_{26}$, ist klar und farblos, von 0,776 spec. Gew. bei 20°, siedet bei 196—200° und riecht schwach terpentinig. Dampfdichte 5,972 (berechnet 5,987) genommen bei 235°. In der Kälte wird es durch Brom, rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen; die beiden letzteren aber zersetzen es in der Wärme in verschiedene Producte, darunter ranzige Säuren und ein gelbes Oel.

Das *Cocinylhydrür*, $C_{26}H_{28}$, ist sehr klar und farblos, von 0,792 spec. Gew. bei 20°, riecht noch mehr terpentinig und siedet bei 216—218°. Dampfdichte 6,569 (genommen bei 263°) berechnet 6,481. Gegen Brom, Salpeter- und Schwefelsäure verhält es sich wie das vorige.

Das *Myristylhydrür*, $C_{28}H_{30}$, gleicht dem vorigen in Ansehen, Geruch und Verhalten gegen Reagentien, siedet bei 236—240° und hat eine Dampfdichte = 7,019 (berechnet 6,974) bei 281° genommen.

Der letzte Kohlenwasserstoff, den die Verf. isolirten, gleicht den vorigen in seinen Eigenschaften und würde das Hydrür eines Radicals sein, welches zu dem unbekannten Alkohol der Bernsteinsäure gehören dürfte. Er siedet zwischen 255 und 260°, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{32}$ und die Dampfdichte 7,523 (berechnet 7,467).

Die Siedepunkte der Chlorüre, welche aus den höheren Gliedern der Kohlenwasserstoffe dargestellt wurden, waren folgende:

$C_{20}H_{21}Cl$	204—206°.
$C_{22}H_{23}Cl$	222—225°.
$C_{24}H_{25}Cl$	240—245°.
$C_{26}H_{27}Cl$	258—262°.
$C_{28}H_{29}Cl$	280° circa.
$C_{30}H_{31}Cl$	300° circa.

In den zahlreichen Proben Erdöls aus ziemlich verschiedenen Quellen haben die Verf. niemals Benzin angetroffen, auch keines seiner Homologe, und sie schliessen daraus, dass das Erdöl seinen Ursprung entweder nicht der Zersetzung der Steinkohle verdankt, oder wenigstens müsste diese in einer ganz ungewöhnlichen Art vor sich gehen. [Diese Annahme scheint nicht gerechtfertigt, da Schorlemmer in dem leichten Kohlentheeröl Oenanthylwasserstoff fand. D. Red.]

XVI.

Ueber einen neuen Pflanzenstoff aus der gelben Wandflechte.

Von

W. Stein.

Nachdem die *Parmelia parietina* u. A. von Herberger untersucht worden war, welcher darin einen rothen und einen gelben Farbstoff gefunden hatte, untersuchten Rochleder und Heldt diese Flechte (von Bäumen aus der Umgegend von Giessen). Sie konnten darin den rothen Farbstoff Herberger's nicht finden, wohl aber den gelben den sie, wie bekannt, Chrysophansäure nannten.

In früherer Zeit bereitete man aus der *Parmelia parietina* eine bitterschmeckende Tinctur, welche von den Aerzten *als ein Mittel* gegen Wechselfieber angewendet wurde. Da *auch die Rhabarber*, aus welcher Doepping und Schloss-

berger die Chrysophansäure dargestellt haben, einen bitteren Geschmack besitzt, der Geschmack der Letzteren aber nirgends erwähnt ist, und dieselbe überdiess als gelber Farbstoff mich interessirte, so wünschte ich sie darzustellen und verschaffte mir zu diesem Ende eine Partie der gelben Wandflechte, wie sie an den Sandsteinfelsen der Sächs. Schweiz und der Umgegend von Zittau häufig vorkommt.

Obgleich der Name ein solches Vorkommen der Flechte als das normale erscheinen lässt, so ist doch die so vorkommende Pflanze nach den Mittheilungen des Herrn Hofrath Dr. Reichenbach nicht vollkommen identisch mit der an Bäumen wachsenden. Sie wird nämlich in der neueren Zeit nur als ein Anflug betrachtet, aus dem unter günstigen Umständen *Parmelia parietina* werden kann. Ueberdiess lagerte dieses Material ein volles Jahr bei mir, ehe ich es verarbeiten konnte. Diese Bemerkungen glaubte ich vorausschicken zu müssen, um alle Umstände angeführt zu haben, die möglicherweise damit zusammenhängen, dass in dem von mir verarbeiteten Material *keine* Chrysophansäure, sondern einen Körper von zwar sehr ähnlicher Zusammensetzung, aber ganz verschiedenen Eigenschaften gefunden wurde. Ich nenne denselben vorläufig *Chrysopikrin.*

Dasselbe gehört zu den beständigen organischen Verbindungen, ist löslich in Schwefelkohlenstoff, der es fast ohne alle Nebenbestandtheile aus der Flechte auszieht; auch in Aether und Alkohol. Von 80 prctg. Weingeist bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 376 Th., beim Kochen 200 Th. zur Lösung; in Wasser ist es nur äusserst wenig löslich. Daher kommt es, dass es für sich in den Mund gebracht nicht bitter schmeckt, während es mit Weingeist befeuchtet oder darin gelöst einen intensiv bitteren Geschmack besitzt. Es ist jedoch nicht allein die Ursache der bitteren Eigenschaft der Flechte, auch seine Umwandlungsproducte, die mit ihm vorhanden sind, schmecken bitter, wie diess beim Melin und dessen Verwandten ebenfalls vorkommt.

Die Farbe des Chrysopikrins ist die des doppeltchrom-

sauren Kalis*), wenn es aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt worden ist; etwas weniger roth krystallisirt es aus Weingeist; aus einer Lösung in Natronhydrat oder Ammoniakflüssigkeit wird es durch Säuren schwefelgelb gefällt.

Es fing bei 105° C. partiell zu schmelzen an, doch wurde das Ganze erst bei 140° flüssig, als ich es im Oelbade in einem Probirröhrchen und in unmittelbarer Berührung mit der Kugel des Thermometers erhitzte. Bei höherer Temperatur sublimirte es theilweise in langen Nadeln, wobei sich ein Geruch bemerkbar machte, der an sublimirte Benzoësäure erinnerte.

Die wässrigen Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak lösen es, obwohl nicht schnell, mit goldgelber Farbe und es erleidet, selbst bei längerem Stehen an der Luft, diese Farbe keine merkliche Veränderung.

Die weingeistige Lösung wird von Bleizuckerlösung nicht gefällt; von Bleiessig getrübt und es setzt sich später ein hellgelber Niederschlag ab. — Eisenchlorid färbt sie nur etwas tiefer gelb. — Alkalische Kupferlösung wird davon nicht reducirt, auch nicht nach vorausgegangenem Kochen mit Salzsäure oder concentrirter Aetzlauge. — Schwefelsäurehydrat löst es mit tiefrother Farbe, und wenn keine Erwärmung dabei stattgefunden hat, wie es scheint, ohne Veränderung.

Durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Aetzkaliflüssigkeit geht aber eine Veränderung damit vor, indem Kohlensäure abgegeben und Wasser aufgenommen wird. Man erhält Producte mit den Eigenschaften einer schwachen Säure, welche schön citronengelbe Barytverbindungen bilden, im freien Zustande noch eine dem Chrysopikrin ähnliche Farbe besitzen und deren weingeistige Lösungen von Ammoniakflüssigkeit wie von Eisenchlorid grünlich gefärbt werden. Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen sowie der später noch anzuführenden interessanten Zersetzungsproducte wird folgen, sobald ich mir hinreichendes Untersuchungsmaterial werde verschafft haben.

---

*) Sollte dieser Stoff vielleicht der rothe Farbstoff Herberger's

Natriumamalgam scheint es, in saurer Lösung, nur wenig zu verändern; in alkalischer Lösung wird es davon entfärbt. Durch Salzsäure lässt sich dann daraus ein grünlichgelber Körper abscheiden, dessen weingeistige Lösung von Wasser nicht mehr getrübt wird, kaum noch bitter schmeckt, Leim- und Brechweinsteinlösung trübt und mit Eisenchlorid sich blau färbt. Das Chrysopikrin wird demnach auf diese Weise in einen Gerbstoff verwandelt, der in seinem Verhalten gegen Reagentien grosse Aehnlichkeit mit dem der Galläpfel hat. Die interessanteste Veränderung erleidet dasselbe indessen beim Kochen mit Chlorkalklösung. Es bildet sich einerseits ein ätherisches Oel, was vorherrschend nach Bittermandelöl, nebenbei aber auch nach Aepfeln und Zimmtöl riecht. Andererseits entsteht ein schön roth gefärbtes, amorphes Harz, welches bei 100° schmilzt, in absolutem Alkohol und noch leichter in Aether löslich ist, und zwischen den Zähnen gekaut, scharf und kratzend schmeckt. Von 5 Grm. Chrysopikrin erhielt ich nicht viel mehr als 0,5 Grm. dieser Zersetzungsproducte, woraus zu schliessen ist, dass sich auch noch andere gebildet haben müssen, die mir entgangen sind. Die erhaltenen scheinen überdiess Gemenge zu sein, insbesondere gechlorte Producte zu enthalten. Aus diesem Grunde führe ich die damit angestellten Analysen vor der Hand noch nicht an.

Eine ähnliche Behandlung mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure lieferte nicht die obenerwähnten Producte. Wohl aber erhielt ich ähnliche, als ich in einer zugeschmolzenen Röhre Chrysopikrin mit Wasser und wenig Schwefelsäure während 12 Stunden bis auf 160° erhitzte.

Das zu den nachstehenden Analysen verwendete Chrysopikrin war mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, frei von Schwefel und Stickstoff, und verbrannte ohne Asche. Die schönen, ziemlich grossen Krystalle liessen unter dem Mikroskop Flächen und Winkel erkennen, von denen nicht mit voller Sicherheit entschieden werden konnte, ob sie rhombischen oder quadratischen Prismen angehören; ich glaube das Letztere. Bei 100° getrocknet verlor dasselbe kein Wasser.

		In 100 Theilen: C.	H.	O.
1.	0,3305 = 0,8555 CO_2 u. 0,1255 HO	70,565	4,218	25,217
2.	0,3735 = 0,9715 „ „ 0,1705 „	70,965	4,566	24,469
3.	0,2915 = 0,7965 „ „ 0,1145 „	70,542	4,440	25,018
	im Mittel	70,690	4,408	24,902

Rochleder und Heldt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 12 ff.) haben für die Chrysophansäure im Mittel 68,5 Kohlenstoff und 4,5 Wasserstoff gefunden, und die Formel $C_{10}H_4O_3$ aufgestellt, welche 68,12 C und 4,54 H voraussetzt. Gerhardt in seinem Traité de chimie stellt neben diese eine andere $C_{28}H_{10}O_8$, welche aber 69,42 C und 4,13 H verlangt, und Strecker hat in der neuesten Auflage seiner organ. Chemie diese letztere allein, obgleich mit einem Fragezeichen aufgenommen.

Da Gerhardt keinen Grund für seine Abänderung anführt, in den vorliegenden Analysen aber keiner liegt, so werde ich die Formel von Rochleder und Heldt beibehalten, um das Chrysopikrin mit der Chrysophansäure in Beziehung zu bringen. Ich werde sie nur, da keine Atomgewichtsbestimmung diess hindert, dreifach nehmen. Die Formel $C_{30}H_{11}O_8$ für das Chrysopikrin, welche 70,6 C und 4,3 H entspricht, stellt alsdann dasselbe als Chrysophansäure minus Wasser dar.

XVII.

Verhalten des Phosphorchlorids zu verschiedenen Substanzen.

Ueber die in einer früheren Mittheilung (dies. Journ. LXXXVII, 300) nur andeutungsweise genannten Verbindungen des Phosphorchlorids mit anderen Chlorüren giebt E. Baudrimont genauere Notizen (Compt. rend. LV, 361). Sie wurden erhalten, indem entweder das Phosphorchlorid auf den betreffenden einfachen Körper wirkte, oder indem

des letzteren Chlorür direct mit dem Phosphorchlorid zusammengeschmolzen und der Ueberschuss des letzteren durch längeres Erhitzen bei 160—180° entfernt wurde. Schliesslich sublimirte man die Verbindung, wenn sie es duldete, mehrmals und reinigte sie auf diese Weise.

Selenchlorür-Phosphorchlorid, $SeCl_2, PCl_5$, ist kalt orangegelb, heiss carmoisinroth und verflüchtigt sich bei etwa 220°. Es bildet sich auch durch Einwirkung überschüssigen Selenchlorürs auf Phosphorchlorür.

Chlorjod-Phosphorchlorid, JCl, PCl_5, krystallisirt in orangefarbigen Nadeln, ist äusserst ätzend, von 4,993 spec. Gew. und zersetzt sich mit Wasser, indem Chlorjod sich löst. Es entsteht auch aus PCl_3 und JCl_3 und aus $PCl_5 + JCl_3 — 2Cl$.

Chloraluminium- und *Eisenchlorid-Phosphorchlorid* hat der Verf. übereinstimmend mit R. Weber (s. dies. Journ. LXXVI, 408 ff.) zusammengesetzt gefunden. Die Eisenchloridverbindung schmilzt bei etwa 98° und verflüchtigt sich über 280°.

Zinnchlorid-Phosphorchlorid, $2.SnCl_2, PCl_5$, welches Casselmann direct darstellte, bildet sich leicht, wenn Phosphorchlorid auf Zinn einwirkt. Es ist bei 220° flüchtig und löst sich in Wasser, aber bald scheidet sich eine gelatinöse Masse von phosphorsaurem Zinnoxyd aus

Quecksilberchlorid-Phosphorchlorid, $3.HgCl, PCl_5$, bildet perlglänzende Nadeln, schmilzt sehr leicht und verflüchtigt sich bei 200°, bei plötzlichem und stärkerem Erhitzen zersetzt es sich.

Platinchlorid-Phosphorchlorid, $PtCl_2, PCl_5$, entsteht bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Platinschwamm. Das erste Sublimationsproduct erhält man behufs der Reinigung längere Zeit auf 220°. Jenseits 300° zersetzt sich die Verbindung theilweis, aber ein grosser Theil verflüchtigt sich unzersetzt. Sie ist amorph und ochergelb. Wahrscheinlich lag bei den Analysen der Verbindungen des Platinchlorids mit Phosphorbasen in Bildung dieser flüchtigen Verbindung die Ursache des Platinverlustes, den Hofmann und Cahours stets beobachteten.

Ausser den genannten hat der Verf. noch mehrere

Verbindungen des Phosphors studirt (Compt. rend. LV, 422), von denen wir das Wesentliche mittheilen.

Phosphoroxybromür, PO_2Br_3, entsteht bei Destillation des Phosphorbromids mit Oxalsäure oder bei Aussetzen des Phosphorbromürs an die Luft. Es bildet perlglänzende Blätter, die bei 55° schmelzen und bei 193° sieden. Dampfdichte 10,06, entsprechend 4 Vol.

Das Phosphorbromid, PBr_5, zersetzt sich schon bei 100° in einem indifferenten Gasstrom in Bromür PBr_3 und Brom Br_2.

Phosphorsulfobromür, PS_2Br_3, erhält man durch Behandlung des Bromids mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelantimon, auch durch Lösung von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Bromür. Es krystallisirt in citronengelben Lamellen, schmilzt bei 39° und siedet bei etwa 215°, zersetzt sich aber dabei theilweis in Bromür und Schwefel.

Dreifach-Schwefelphosphor entsteht bei Behandlung alkalischer Schwefelmetalle mit Phosphorchlorür und Verbindungen desselben mit den Sulfureten des Zinns, Antimons, Quecksilbers u. a., wenn die letzteren mit nicht überschüssigem Phosphorchlorür behandelt werden. Man erhält diese Verbindungen des Dreifach-Schwefelphosphors auch durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Schwefelmetalle; aber nur eine einzige vermochte der Verf. zu isoliren, nämlich $3.HgS, PS_3$. Diese ist orangeroth, in der Hitze schwarz, sublimirt unter theilweiser Zersetzung und wird am sichersten durch directe Synthese gewonnen.

Fünffach-Schwefelphosphor bildet sich, wenn Phosphorchloridgas mit Schwefelwasserstoff in dunkler Rothgluth zusammentrifft, und wenn Phosphorsulfochlorür mit überschüssigen Schwefelmetallen behandelt wird.

XVIII.

Vorläufige Mittheilung über eine neue Kobaltverbindung.

Von

Dr. C. D. Braun.

Bei fortgesetztem Studium über das Kobalt und seine Verbindungen beobachtete ich unter Anderem eine interessante Reaction, welche bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Cyankobaltkalium erzeugt wird. Bringt man nämlich zu einer Kobaltoxydullösung etwas concentrirte Cyankaliumlösung, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder zu einer gelblichen Flüssigkeit, dem Cyankobaltkalium, gelöst hat, und alsdann eine concentrirte neutrale Lösung von Kaliumnitrit, so erhält man augenblicklich eine schöne dunkelorangerothe Flüssigkeit. Statt des neutralen Kaliumnitrites lässt sich auch recht gut eine alkalische Lösung dieses Salzes verwenden, nur muss man dann den Ueberschuss des freien Kalis durch etwas Essigsäure wegnehmen. Je nach der angewandten Menge des Kobaltsalzes tritt die Reaction stärker ein. Bei Vorhandensein von etwas grösseren Quantitäten Kobalt erscheint die Flüssigkeit sogar intensiv blutroth gefärbt. Löst man etwa ein Milligramm reines Kobalt in einigen Tropfen Salpetersäure, stumpft die freie Säure darauf etwas ab, giebt dann Cyankalium und Kaliumnitrit (oder auch eine Mischung beider) in wenig Wasser gelöst hinzu, so zeigt die Flüssigkeit noch eine schöne orangerothe Farbe. Beim Schütteln bemerkt man an der Oberfläche einen schönen pfirsichblüthrothen Saum. Die Lösung der neuen Verbindung, welche muthmaasslich ein Nitrocyankobalt darstellt, besitzt ein bedeutendes Färbungsvermögen. Setzt man z. B. zu einem halben Liter Wasser in einem Becherglase, welches auf einem Blatt weissen Papiers steht, einige Tropfen von der aus ein Milligramm Kobalt erhaltenen orangerothen Lösung, so erscheint das Wasser noch deutlich orange-

rosenfarben und bei Zusatz der ganzen aus ein Milligramm Kobalt erhaltenen gelösten Verbindung, nimmt das Wasser eine herrlich orangerosenfarbene oder vielleicht besser pfirsichblüthrothe Färbung an. — Gegen Cyannickelkalium zeigt Kaliumnitrit keine sichtbare Einwirkung; es bietet diese Reaction somit auch ein Mittel, um auf einfache Weise Kobalt und Nickel mit Sicherheit von einander zu unterscheiden. Sind bei dem Kobalt jedoch erhebliche Mengen von Nickel, so tritt die Reaction nicht mehr mit Sicherheit auf. In der Hitze wird die Verbindung zersetzt, wahrscheinlich mit daher rührend, dass das Cyankobalt sich von der salpetrigen Säure trennt und in Kobaltcyankalium übergeht, auf welches Kaliumnitrit keine Einwirkung ausübt; doch werden erst weitere Versuche, die ich darüber anzustellen gedenke, die Sache aufhellen. Fügt man zu der orangerothen Lösung viel freie Säure, z. B. Essigsäure, Salzsäure, so wird die Verbindung nach einiger Zeit zersetzt, man erhält eine farblose Flüssigkeit. Zersetzend wirkt ebenfalls Ammoniak, welches die Flüssigkeit nach einiger Zeit ebenfalls entfärbt, dagegen zeigt die Verbindung gegen Kali und Natron eine grössere Beständigkeit.

Da ich voraussichtlich erst im Verlaufe einiger Monate die Studien über diese neue Verbindung fortzusetzen vermag, so glaubte ich einstweilen die Existenz dieser schönen Verbindung mittheilen zu sollen, mir dabei jedoch ausführlichere Mittheilungen darüber vorbehaltend.

Laboratorium von Prof. Fresenius zu Wiesbaden,
Januar 1864.

XIX.

Die Thompson'sche Trennungsmethode für Kobalt und Nickel.

Von

Clemens Winkler, Hüttenchemiker.

Lewis Thompson spricht sich in einem Artikel über Kobalt (Technologiste, Avril 1863, p. 337 und Polyt. Centralbl. 1863, Lief. XVIII, p. 1223) über die Ungenauigkeit der zeither üblichen, analytischen Kobalt- Nickeltrennungsmethoden aus, und bringt eine neue Scheidung beider Metalle in Vorschlag, deren Ausführung völlig richtige Resultate geben soll.

Dieselbe besteht in Kürze darin, dass man, nach Abscheidung aller übrigen Metalle, 3 Th. des Gemenges von Kobalt- und Nickeloxydul in geringem Ueberschuss von Salzsäure löst, hierauf 10 Th. Chlorcalcium und 10 Th. Chlorammonium zusetzt und die überschüssige Säure (im Wasserbade) verjagt. Das erhaltene, trockne Salzgemenge nimmt man in 150 Th. kaltem Wasser auf, und fügt der Lösung 20 Th. anderthalb kohlensaures Ammoniak zu, welches zuvor in 100 Th. kaltem Wasser gelöst worden war. Sodann erhitzt man allmählich zum Sieden, lässt erkalten und absetzen, filtrirt und wäscht mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak aus. Der Niederschlag soll nur Kobalt, das Filtrat nur Nickel enthalten.

Ich unterwarf die Thompson'sche Angabe einer Prüfung und hielt mich dabei genau an des Verfassers Angaben.

Als Material diente mir ein reines, völlig kobaltfreies Nickeloxydulhydrat und ein Kobaltoxydulhydrat mit dem geringen Gehalte von 0,002 p.C. Nickel. Diese beiden Oxyde setzte ich in verschiedenen Verhältnissen zusammen und suchte dann Kobalt und Nickel nach der Thompson'schen Methode zu trennen. Es fand augenscheinlich eine Trennung statt; beim Kochen der mit kohlensaurem Ammoniak

übersättigten Flüssigkeit setzte sich der, vorher gelatinöse Niederschlag zu einem rosenroth gefärbten, krystallinischen Pulver von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kobaltoxydul zusammen und über demselben blieb eine, je nach der angewendeten Nickelmenge, mehr oder minder blaugefärbte, ammoniakalische Nickellösung stehen. Letztere wurde vorsichtig mit Schwefelnatrium gefällt und die erhaltenen Niederschläge, von denen der eine nickelfreies Kobalt, der andere kobaltfreies Nickel enthalten sollte, mittelst der sehr genauen Probirmethode von Plattner untersucht.

Es zeigte sich, dass die erfolgte Trennung eine nur unvollkommene gewesen sei, und dass namentlich bei vorwiegendem Gehalte an Nickel viel von diesem mit in den Niederschlag gehe.

Als Belege mögen nachstehende, besonders sorgfältig ausgeführte Untersuchungen dienen, welche den Erfolg der Thompson'schen Methode bei verschiedenen Verhältnissen von Kobalt zu Nickel zeigen:

	Angewendet.	Gefunden.		
		Niederschlag.	Lösung.	Summa.
	Th.	Th.	Th.	Th.
1)	42,781 Co	40,424 Co	2,206 Co	42,630 Co
	9,201 Ni	3,472 Ni	5,766 Ni	9,238 Ni
2)	23,429 Co	17,801 Co	5,881 Co	23,682 Co
	25,161 Ni	4,910 Ni	19,827 Ni	24,737 Ni
3)	5,896 Co	4,922 Co	0,936 Co	5,858 Co
	40,300 Ni	13,444 Ni	26,790 Ni	40,234 Ni

Hieraus ergiebt sich, dass Thompson's Methode durchaus keinen Vorzug vor den zeitherigen Verfahrungsweisen habe, sondern, dass dieselbe diesen bei Weitem nachstehe. Doch bleibt die Ausfällung des Kobalts durch kohlensaures Ammoniak, bei Gegenwart von Chlorcalcium, jedenfalls eine interessante Thatsache und für die qualitative Analyse dürfte die von Thompson entdeckte Reaction in vielen Fällen anwendbar sein, wenn man die Fällung mittelst salpetrigsauren Kali's nicht vorziehen will. —

XX.

Ueber die Spectra von Phosphor, Schwefel und Selen.

Von

Dr. E. Mulder.

Phosphor, phosphorige Säure, Phosphorwasserstoff und viele andere Phosphorverbindungen besitzen, wie bekannt, die Eigenschaft, die Wasserstoffflamme grün zu färben; sie erzeugen darin nämlich einen grünen Kern. Verbindet man mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat ein Glasrohr, das bis zu einer feinen Oeffnung ausgezogen, und am Ende platinirt oder mit einem Platin-Hütchen versehen ist, thut etwas rothen Phosphor hinein, und erhitzt, so nimmt die Wasserstoffflamme eine grüne Farbe an, eine Folge des Phosphordampfes, welcher vom Wasserstoff mechanisch mitgeführt wird, nach Umwandlung des rothen in gewöhnlichen Phosphor. Stellt man diesen grünen Kern vor den Spalt des Spectralapparats, so erblickt man ein schönes Spectrum. In diesem Spectrum sind insonderheit drei grüne Linien deutlich zu erkennen (Christofle und Beilstein). Zwischen der ersten und zweiten dieser Linien (links) ist noch eine dritte schwach grüne Linie zu erkennen; überdiess erblickt man noch eine schwach grüne Linie nach der dritten Linie (rechts), ferner eine schwach blaue Linie. Die Beobachtung des Phosphorspectrums wird durch das ununterbrochene Spectrum erschwert, welches die glühende Phosphorsäure hervorbringt, so dass man wenigstens mit 2 Spectren zu schaffen hat, mit dem ununterbrochenen der Phosphorsäure und einem zweiten unterbrochenen. Es ist eine wichtige Frage: wodurch das ununterbrochene Spectrum erzeugt wird! Es kann herrühren vom Phosphor, von phosphoriger Säure, von Phosphorsäure in Gestalt glühenden Dampfes, oder wohl auch von sich oxydirendem Phosphor und phosphoriger Säure. Folgendes Experiment zeigt, dass man es hier mit den nämlichen Ursachen zu thun hat, als

beim Leuchten des Phosphors. Bringt man nämlich nur einen Tropfen Aether in den Wasserstoffapparat, so verschwindet auf einmal der grüne Kern, und damit nothwendig auch das Phosphorspectrum. Es ist gewiss merkwürdig, dass Aether eine so ausserordentliche Wirkung ausübt, selbst in unbedeutender Menge angewandt. Der Versuch scheint sich erklären zu lassen durch die Annahme, dass Aetherdampf der Oxydation des Phosphordampfs entgegenwirkt, indem der Phosphor bei seiner Oxydation den grünen Kern, und also auch das unterbrochene Spectrum erzeugt. Der Phosphor oxydirt sich also nicht in dem Kerne der Flamme, sondern in einem ferner abgelegenen Theile (also schneller, bei höherer Temperatur), worin er auf einmal in Phosphorsäure übergeht. Alkohol wirkt viel schwächer als Aether. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass selbst ein kohlenstoffhaltender Körper Einfluss auf die Bildung des Spectrums eines Grundstoffes ausüben kann.

Spectrum von Schwefel.

Bringt man ein gläsernes Rohr mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung, welches Rohr am Ende zu einer feinen Oeffnung ausgezogen, platinirt oder mit einem Platinhütchen versehen ist, legt ein wenig Schwefel in der Nähe der Ausmündungsöffnung in das Rohr und erhitzt dann den Schwefel, so bekommt die Wasserstoffflamme einen schönen blauen Kern, welcher vor die Spalte des Spectralapparats gestellt ein eigenthümliches, wiewohl etwas schwach unterbrochenes Spectrum erzeugt. In diesem Spectrum erblickt man vorzüglich drei violette Linien, die sehr breit sind, welche jedoch nicht unterbrochen zu sein scheinen, indem übrigens das Spectrum noch eine unzählbare Menge von grünen, blauen und violetten Linien zeigt. Die Eigenschaft des Schwefels, bei der Erwärmung so wie Phosphor zu leuchten, und die übereinstimmende Weise in der die Flamme durch Schwefel gefärbt wird, machen es wahrscheinlich, dass das Schwefelspectrum der nämlichen Ursache als das Phosphorspectrum zugeschrieben werden muss. Aether übt nur wenig Einfluss auf das Spectrum aus.

Spectrum von Selen.

Selen giebt unter gleichen Verhältnissen wie der Schwefel einen grünlich blauen Kern. Im grünen und blauen Theile des Spectrums findet sich eine grosse Zahl von Linien dagegen sind die Linien im violetten Theile nicht so deutlich sichtbar. Die in fast unzählbarer Menge vorhandenen Linien des ganzen Spectrums stehen in fast gleichen Entfernungen von einander, der Abstand ist aber grösser, als es bei den grünen Linien des Schwefelspectrums der Fall ist. Selen erzeugt keine bestimmt charakterisirenden Linien; nur das ganze Spectrum ist, so zu sagen, charakterisirend für diesen Grundstoff. Das Selenspectrum nähert sich einem ununterbrochenen Spectrum, und so auch das Schwefelspectrum, obschon weniger. Wahrscheinlich würden die Spectren dieser Grundstoffe und auch von Phosphor heller gezeichnet sein, wenn nicht (wie beim Phosphor) die glühenden Verbrennungsproducte (vielleicht auch der glühende Dampf der Grundstoffe selbst) das unterbrochene mit einem nicht unterbrochenen Spectrum zusammen fallen liesse.

Spectrum von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff erzeugen ein wahrnehmbares Schwefelspectrum, wenn sie in geringer Quantität in die Wasserstoffflamme gebracht werden. Diess kann geschehen, indem man in den Wasserstoffapparat ein wenig Schwefeleisen bringt, oder indem man die Ausmündungsöffnung für den Wasserstoff mit etwas Schwefelkohlenstoff befeuchtet.

Delft, 31. Januar 1864.

XXI.

Ueber die Zusammensetzung des Lithionit.

Von

Prof. **A. Kenngott** in Zürich.

Obgleich C. Rammelsberg in seinem Handbuche der Mineralchemie (pg. 664) in Betreff der Zusammensetzung des Lithionit äussert, dass eine Kritik der vorhandenen Analysen sehr schwierig sei, schon wegen der grossen Differenzen, welche Glimmer von den nämlichen Fundorten im Gehalt an Kieselsäure, Thonerde, Alkali und Fluor zeigen, und es möge, wenn auch ein Theil dieser Differenzen in dem Mineral liege, doch ein anderer unstreitig in der Analyse liegen, welche in diesem Falle durchaus nicht leicht sei, so versuchte ich dennoch, die Analysen einer eingehenden Berechnung zu unterwerfen, um die Zusammensetzung des Lithionit zu ermitteln und ich glaube, dass das erlangte Resultat, in Rücksicht auf die erheblichen Differenzen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen könne. Vielleicht ist es auch die Veranlassung, dass dieser interessante Glimmer von Neuem untersucht wird.

Vom Zinnwalder Lithionit besitzen wir 5 Analysen, welche nach dem Thonerdegehalt geordnet, nachfolgende Resultate ergaben:

	nach Turner.	Rammelsberg.	W. Lohmeyer.	W. Stein.	C. Gmelin.
Kieselsäure	44,28	46,52	42,97	48,65	46,233
Thonerde	24,53	21,81	20,59	17,67	14,141
Eisenoxyd	—	4,78	14,18	—	17,973
Eisenoxydul	11,33	6,80	—	14,57	—
Manganoxyd	—	—	0,53	—	—
Manganoxydul	1,66	1,96	—	1,24	4,573
Kali	9,47	9,09	10,02	8,60	4,900
Lithion	4,09	1,27	1,60	2,41	4,206
Natron	—	0,39	1,41	0,71	—
Magnesia	—	0,44	—	0,53	—
Fluor	4,88*)	7,47	6,35	8,16	8,530
Chlor	—	0,13**)	0,21†)	—	0,831††)
	100,50	100,66	98,08	102,54	101,387

*) Die angegebene Fluorwasserstoffsäure als Fluor berechnet.
**) Phosphorsäure.
†) Und 0,22 Glühverlust.
††) *Wasser.*

Bei der Berechnung der Aequivalente habe ich der leichteren Uebersicht wegen die verschieden angegebenen Oxydationsstufen des Eisen und Mangan als Oxydule angeführt. Hiernach ergaben die Analysen:

	T	R	L	S	G
$\dot{Si}$	14,76	15,51	14,32	16,22	15,41
$\ddot{Al}$	4,77	4,24	4,01	3,44	2,75
$\dot{Fe}$	3,15	3,08	3,55	4,05	4,49
$\dot{Mn}$	0,47	0,55	0,13	0,35	1,29
$\dot{K}$	2,01	1,93	2,12	1,82	1,04
$\dot{Li}$	2,73	0,85	1,07	1,61	2,80
$\dot{Na}$	—	0,13	0,45	0,23	2,80
$\dot{Mg}$	—	0,22	—	0,26	2,80
F	2,57	3,93	3,34	4,30	4,26
Cl	2,57	—	0,06	—	—

Hieraus ersieht man zunächst, dass, wenn auch die Differenzen, wie C. Rammelsberg mit vollkommenem Rechte bemerkte, theilweise unstreitig in den Analysen liegen, die Mengen einzelner Bestandtheile in der That abweichende gewesen sein mögen. Mit der Abnahme der Thonerde zeigt sich eine Zunahme des Eisengehaltes verbunden, was darauf hinweist, dass hier, wie bei vielen anderen Mineralen Eisenoxyd als Stellvertreter der Thonerde vorhanden ist, während auch wieder Eisenoxydul darin enthalten ist, wie C. Rammelsberg fand. Er gab 4,68 Eisenoxyd und 6,80 Eisenoxydul an, A. Mitscherlich dagegen 1,16 Eisenoxyd und 10,10 Eisenoxydul. Die Schwierigkeit, die relativen Mengen beider zu bestimmen, sind bekannt, und wird bei der Beurtheilung der Analysen noch dadurch vermehrt, dass selbst die genauesten Bestimmungen nicht definitiv zur Ermittelung der Formel ausreichen können, weil oft Veränderungen in solchen Mineralen eingetreten sind, welche auf diese relativen Mengen Einfluss haben.

Ferner lässt auch, wie C. Rammelsberg (a. a. O. p. 665) bemerkte, die Bestimmung der Alkalien viel zu wünschen übrig, namentlich die des Lithions, welches bei seinem hohen Sauerstoffgehalt *auf die* Formel von Einfluss ist. Diese

sieht man sofort, wenn man die Zahlen des Lithions vergleicht, welche erheblich abweichen, doch ist der Gehalt nicht constant anzunehmen, wie man aus den jedenfalls zuverlässigeren Bestimmungen von Rammelsberg, Lohmeyer und Stein gegenüber denen von Turner und Gmelin ersieht, welche auch kein Natron fanden. Dass überdiess der Zinnwalder Lithionit auch Rubidium und Cäsium enthält, wurde von A. Schrötter ermittelt.

Da wir jedoch hier nicht den Werth der Analysen bezüglich ihrer Genauigkeit zu beurtheilen uns berufen fühlen, so wollen wir uns einfach an die mehr oder minder genauen Resultate halten, desshalb auch nicht zu mittleren Zahlen greifen, die an sich nicht ohne Werth, später berücksichtigt werden mögen. Stellen wir daher vorerst die Zahlen so zusammen, dass Eisen- und Mangangehalt einerseits, die Alkalien und Magnesia andererseits summirt werden, so wie das Chlor in Lohmeyer's Analyse dem Fluor beigezählt wird, so erhalten wir:

	T	R	L	S	G
$\ddot{S}i$	14,76	15,51	14,32	16,22	15,41
$\ddot{A}l$	4,77	4,24	4,01	3,44	2,75
$\dot{F}e$, $\dot{M}n$	3,62	3,63	3,68	4,40	5,78
$\dot{K}$, $\dot{L}i$, $\dot{N}a$, $\dot{M}g$	4,74	3,13	3,64	3,92	3,84
F, Cl	2,57	3,93	3,40	4,30	4,26

Weder die Verhältnisse der Thonerde zu den Alkalien, noch die der Thonerde zu den gesammten Basen $\dot{R}$, noch die der Thonerde mit Eisen- und Manganoxyd stehen so, gegenüber der Kieselsäure, dass man sich für die eine oder die andere Oxydationsstufe von Eisen- und Mangan entscheiden möchte. Die ersten ersieht man aus obigen Zahlen, auf ein Aequivalent Thonerde kommen

1,75 1,59 1,82 2,42 3,50 $\dot{R}$

auf 2 Aeq. $\ddot{R}$ kommen

1,44 1,03 1,24 1,39 1,41 Alkalien.

Berechnet man nun, Eisen- und Manganoxyd mit der Thonerde summirt, die Mengen so, dass der Kieselsäuregehalt *gleich* ist, so ergeben sie:

$\ddot{S}i$	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
$\ddot{R}$	1,34	1,17	1,22	1,04	1,06
$\dot{R}$	0,96	0,61	0,76	0,73	0,75
F	0,52	0,51	0,47	0,79	0,83

und wenn man nun annimmt, dass neben Eisen- und Manganoxyd so viel Oxydul enthalten sei, um gleiche Mengen $\dot{R}$ und $\ddot{R}$ zu ergeben, so erhält man:

$\ddot{S}i$	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
$\ddot{R}$	1,21	0,98	1,07	0,94	0,96
$\dot{R}$	1,21	0,98	1,07	0,94	0,96
F	0,52	0,51	0,47	0,79	0,83

Aus 4 Analysen (denen von Rammelsberg, Lohmeyer, Stein und Gmelin) folgen daher

$$1\,\dot{R},\ 1\,\ddot{R},\ 3\,\ddot{S}i$$

wonach man ohne Rücksicht auf den Fluorgehalt vorläufig die Formel

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \ddot{R}_2\ddot{S}i_3$$

aufstellen könnte, wie sie auch C. Rammelsberg (a. a. O.) aus seiner Analyse berechnete. Die Analyse von Turner nähert sich diesem Verhältnisse, indem sie 1,2 $\dot{R}$ und 1,2 $\ddot{R}$ auf 3 $\ddot{S}i$ finden liess.

Dass mithin aus den 4 Analysen des Zinnwalder Lithionit obige Zahlen ohne Zwang hervorgehen, darf wohl mehr als ein Zufall genannt werden, wenn man auch annehmen kann, dass in einzelnen einzelne Bestandtheile nicht ganz sicher bestimmt sind. Wo die Fehler liegen, lässt sich nicht genau beurtheilen, doch scheint es, dass sie bald diesen, bald jenen Bestandtheil betreffen.

Berechnet man versuchsweise das Mittel aus den fünf Analysen des Zinnwalder Lithionit, so ergiebt dieses

45,73 Kieselsäure	15,24 $\ddot{S}i$		15,24 $\ddot{S}i$		3,00 $\ddot{S}i$
19,75 Thonerde	3,84 $\ddot{A}l$	5,61	5,21 $\ddot{R}$		1,03 $\ddot{R}$
14,17 Eisenoxyd	1,77 $\ddot{F}e$				
1,98 Manganoxydul	0,56 $\dot{M}n$				
8,42 Kali	1,78 $\dot{K}$				
2,72 Lithion	1,81 $\dot{L}i$	3,85	4,41	5,21 $\dot{R}$	1,03 $\dot{R}$
0,50 Natron	0,16 $\dot{N}a$				
0,19 Magnesia	0,10 $\dot{M}g$				
6,55 Fluor	3,45 F				
0,04 Chlor					
100,05					

und führt zu derselben Formel. Legt man auch kein grosses Gewicht auf dieses Mittel, so zeigt es doch wenigstens an, dass die Fehler in den Bestimmungen, so wie die Differenzen in den wirklichen Mengenverhältnissen verschiedenen Bestandtheilen zufallen.

Turner, dessen Analyse am wenigsten stimmte, analysirte auch den Lithionit von Altenberg in Sachsen und fand:

40,19 Kieselsäure woraus	13,40 $\ddot{S}i$		13,40 $\ddot{S}i$		2,17
22,79 Thonerde	4,43 $\ddot{A}l$		2,18 $\ddot{R}$		1,00
19,78 Eisenoxydul	5,49 $\dot{F}e$				
2,02 Manganoxydul	0,57 $\dot{M}n$	9,69 $\dot{R}$	6,18 $\dot{R}$		1,00
7,49 Kali	1,59 $\dot{K}$				
3,06 Lithion	2,04 $\dot{L}i$				
3,99 Fluorwasserstoff	2,00 F				
99,32					

Hier ist die Menge der Kieselsäure auffallend niedrig, wenn man jedoch Stein's Analyse des Altenberger Lithionit berechnet, welche ergab:

47,01 Kieselsäure woraus	15,67 $\ddot{S}i$		15,67 $\ddot{S}i$		3,00
20,35 Thonerde	3,96 $\ddot{A}l$	5,75	5,62 $\ddot{R}$		1,07
14,34 Eisenoxyd	1,79 $\ddot{F}e$				
1,53 Manganoxydul	0,43 $\dot{M}n$				
9,62 Kali	2,04 $\dot{K}$	5,36	5,62 $\dot{R}$		1,07
4,33 Lithion	2,89 $\dot{L}i$				
1,43 Fluor	0,75 F				
0,40 Chlor	0,11 Cl				
1,53 Glühverlust					
100,54					

so ergiebt sich dieselbe Formel, wie bei dem Zinnwalder, wesshalb man wohl annehmen darf, dass man von Turner's Analyse absehen kann, wenn es sich um die Uebereinstimmung des Minerals handelt.

Turner analysirte ferner Lithionit aus Cornwall. Der graue mit derselben Durchführung der Berechnung ergab:

50,82	Kieselsäure woraus	16,94	Si	16,94 Si	3,00
21,33	Thonerde	4,15	Äl	5,21 R̈	0,92
9,08	Eisenoxydul	2,52	Ḟe		
9,89	Kali	2,10	K̇	7,32 5,21 Ṙ	0,92
4,05	Lithion	2,70	L̇i		
4,81	Fluorwasserstoff	2,40	F		
99,97					

Auch dieses Ergebniss kommt der oben aufgestellten Formel sehr nahe, wogegen der von ihm analysirte braune erheblich abweicht; man darf hierbei berücksichtigen, dass die braune Varietät, abgesehen von wirklichen Fehlern chemisch verändert gewesen sei, wodurch der Alkaligehalt bedeutend vermindert erscheint und das Mineral wahrscheinlich durch braunen Eisenocher tingirt war. Die Analyse ergab mit der in gleicher Weise durchgeführten Berechnung:

40,06	Kieselsäure	13,35	Si	13,35 Si	2,17
22,90	Thonerde	4,46	Äl	7,84 6,14 R̈	1,00
27,06	Eisenoxyd	3,38	Ḟe		
1,79	Manganoxydul	0,50	Ṁn		
4,30	Kali	0,91	K̇	2,74 6,14 Ṙ	1,00
2,00	Lithion	1,33	L̇i		
2,17	Fluorwasserstoff	1,08			
100,38					

Ergab sich nun aus den besprochenen Analysen des Zinnwalder, Altenberger und Cornwaller Lithionit, welcher jedenfalls Eisenoxyd und Eisenoxydul enthält, ohne Rücksicht auf den Fluorgehalt die Formel

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \ddot{R}_2\ddot{S}i_3$$

so haben wir noch die Analysen einiger anderen Lithionite zu besprechen, welche *eisenfrei* sind. Der von Utön in *Schweden von Turner analysirte* ergab:

50,91	Kieselsäure	16,97 Si		16,97 Si	3,00
28,17	Thonerde	5,48 Äl		5,63 R	0,99
1,08	Manganoxydul	0,30 Mn	6,09	5,79 Ṙ	1,02
9,50	Kali	2,01 K̇			
5,67	Lithion	3,78 L̇i			
4,11	Fluorwasserstoff	2,06 F			
99,45					

und führt zu derselben Formel wie die obigen. Der Lithionit vom Ural ergab nach Turner's Analyse:

50,35	Kieselsäure	16,78 Si		3,00
28,30	Thonerde	5,51 Äl	5,68	1,02
1,23	Manganoxydul	0,17 Mn		
9,04	Kali	1,92 K̇	5,58	0,99
5,49	Lithion	3,66 L̇i		
5,20	Fluorwasserstoff	2,60 F		
99,61				

woraus die gleiche Formel folgt. Auch Rosales analysirte den Lithionit von Juschakawa bei Mursinsk am Ural, mit besonderer Berücksichtigung des Fluorgehaltes. Er fand im Mittel dreier Bestimmungen:

47,77	Kieselsäure	15,92 Si		3,00
20,29	Thonerde	3,95 Äl	4,54	0,86
4,67	Manganoxyd	0,59 Mn		
0,12	Kalkerde	0,04 Ca	4,93	0,93
10,96	Kali	2,32 K̇		
2,77	Lithion	1,85 L̇i		
2,23	Natron	0,72 Ṅa		
10,22	Fluor	5,38 F	5,57	1,05
0,66	Chlor	0,19 Cl		
99,69				

Hieraus wurde seiner Zeit die Formel $RF + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$ aufgestellt und die Analyse zeigt, dass die Verhältnisse 1 Ṙ, 1 Äl, 3 Si darin enthalten sind, wenn auch bei der Bestimmung ein erhebliches Deficit in den Oxyden vorliegt, da die Anwesenheit der Fluoride im Ausdruck der Oxyde höhere Zahlen erfordert hätte. Endlich analysirte C. Gmelin den Lithionit von Chursdorf bei Penig in Sachsen, welche *ergab:*

52,254	Kieselsäure	17,42	3,00
28,345	Thonerde	5,51	0,95
3,663	Manganoxydul	1,03	
6,903	Kali	1,46	0,98
4,792	Lithion	3,19	
5,069	Fluorwasserstoff	2,53	
101,026			

so dass man wieder zu derselben Formel gelangt.

Mag man auch gegen die Resultate einzelner Analysen gerechte Bedenken haben, so ergiebt sich doch aus allen genannten Lithioniten, dass ihre Zusammensetzung durch dieselbe Formel auszudrücken ist und dass diese, abgesehen vom Fluorgehalte wohl keine andere sein kann, als

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \ddot{R}_2\ddot{S}i_3.$$

Was nun den bis jetzt bei der Beurtheilung nicht beachteten Fluorgehalt betrifft, so ist dessen Menge durchweg sehr verschieden angegeben worden. C. Rammelsberg ist der Ansicht, dass die Sauerstoffverbindung obiger Formel durch eine analoge Fluorverbindung in wechselnden Verhältnissen zum Theil ersetzt werde und diese Ansicht wäre vollkommen gerechtfertigt, wenn der Fluorgehalt in der That so wechselnd aufträte. Vergleicht man jedoch die Analysen untereinander und berücksichtigt man, dass der Fluorgehalt nicht immer genau bestimmt wurde, dass die Mengen der übrigen Bestandtheile bei der Mehrzahl der Analysen in der Summe eine geringere Zahl ergaben, als sie dem Fluorgehalt entsprechend sein musste, dass einzelne Analysen einen so hohen Fluorgehalt gaben, dass derselbe sich bei 3,00 Si der Einheit nähert und dass endlich die wegen des Fluors mit besonderer Rücksicht auf diese ausgeführte Analyse von Rosales ein Aequivalent Fluor ergab, so dürfte wohl die Vermuthung nahe liegen, dass die Formel des Lithionit

$$RF + \ddot{R}\ddot{S}i_3$$

ist. Ich sage ausdrücklich die Vermuthung, um nicht späteren Resultaten vorzugreifen, doch wird diese noch vermehrt, wenn wir auf den Lithionit von Rozena in Mähren eingehen, welcher absichtlich bis jetzt gar nicht berührt wurde. Obgleich *dieser Lithionit mehrfach* analysirt wurde, so ergab *er die Mengen der Bestandtheile* so, dass man ihn vorläufig

unberücksichtigt lassen konnte. Wir werden jedoch sehen, dass ihm mit grosser Wahrscheinlichkeit dieselbe Formel zukommt und dass auch dieses für die Formel

$$RF + \ddot{R}\ddot{S}i_3$$

spricht, welche sich durch ihre Einfachheit auszeichnet. Die Analysen ergaben nachfolgende Zahlen;

nach	C. Gmelin.	Kralowansky.	Regnault.	Rammelsberg.	Cooper.
Kieselsäure	49,06	49,08	52,40	51,70	50,32
Thonerde	33,61	34,01	26,80	26,76	28,54
Eisenoxyd	—	—	—	—	0,73
Manganoxyd	1,40	1,08	1,66	1,29	—
Kali	4,18	4,18	9,14	10,29	9,78
Natron	—	—	—	1,15	1,31
Lithion	3,59	3,58	4,85	1,27	1,27
Kalkerde	—	—	—	0,40	1,01
Magnesia	0,41	0,41	—	0,24	0,51
Rubidiumoxyd	—	—	—	—	0,24
Fluor	3,40	3,50	4,18	7,12	5,46
Chlor	0,11	—	—	—	—
Wasser	4,24	4,15	—	—	3,12
Phosphorsäure	—	—	—	0,16	—
	100,00	100,00	99,03	100,38	102,29

Hier zeigen die beiden Analysen von Rammelsberg und Cooper die meiste Uebereinstimmung, diesen nahe steht die von Regnault. Gmelin's Analyse zeigt Differenzen, welche ihren Grund in der Analyse selbst haben, wie das Kali und der Wassergehalt, nebenbei auch die Thonerde mit Recht vermuthen lassen. Die von Kralowansky gegebenen Zahlen sind wohl kaum zu berücksichtigen, da sie den von Gmelin gefundenen so nahe stehen und den Schein erregen, als wäre diese Analyse nicht ausgeführt. Man muss über eine solche Gleichheit der Zahlen, die nur in Zehn- und Hunderttheilen abweichen, erstaunt sein und an der Wahrheit des Resultates zweifeln, zumal wenn man damit die späteren Analysen vergleicht. Aus Rammelsberg's Analyse ergeben sich

$$17{,}23\ \ddot{S}i \qquad 5{,}21\ \ddot{A}l \qquad \left.\begin{array}{l} 0{,}32\ \dot{M}n \\ 2{,}18\ \dot{K} \\ 0{,}85\ \dot{L}i \\ 0{,}14\ \dot{C}a \\ 0{,}12\ \dot{M}g \\ 0{,}37\ \dot{N}a \end{array}\right\} 3{,}98$$

oder 3,30 S̈i 1 Ä̈l 0,77 Ṙ, aus Cooper's Analyse ergeben sich

16,77 S̈i	5,55 Ä̈l	2,372 K̇	
		0,845 L̇i	
		0,421 Ṅa	
		0,361 Ċa	4,462
		0,255 Ṁg	
		0,026 Ṙb	
		0,182 Ḟe	

oder 3,02 S̈i 1 Ä̈l 0,80 Ṙ, Resultate, welche auf die Verhältnisse 1 Ṙ, 1 Ä̈l 3 S̈i hinweisen und aus dem Fluorgehalt der bis über 7 p.C. gefunden wurde, schliessen lassen, dass er wahrscheinlich ein Aequivalent gegenüber 3 S̈i betrage. Auch der Wassergehalt lässt vermuthen, dass derselbe als Glühverlust mit den Fluoralkalien in Zusammenhang steht, denn in der leichten Schmelzbarkeit und dem eintretenden Glühverlust und in der Färbung der Löthrohrflamme sieht man die Ursache des Verlustes an Stoffen, die, je genauer die Analysen ausgeführt wurden, sich immer mehr vervielfältigten. Regnault's Analyse ergab daher auch deren weniger und ihre Berechnung führt zu

17,47 S̈i	5,21 Ä̈l	5,42	1,94 K̇	5,17 oder
	0,21 M̈n		3,23 L̇i	
17,47 S̈i	5,34 R̈	5,34 Ṙ oder		
3,00 S̈i	0,91 R̈	0,91 Ṙ.		

Am Schlusse dieser Auseinandersetzung, durch welche ich es wahrscheinlich zu machen suchte, dass der Lithionit der Formel

$$RF + \ddot{R}\ddot{S}i_3$$

entspricht und zwei Varietäten darstellt, von denen die eine eisenfreie Thonerdesilicat und vorwaltend Fluorkalium mit Fluorlithium, die andere eisenhaltige als Stellvertreter Eisenoxyd und Eisenfluorür neben jenen vorwaltenden Bestandtheilen enthält, *habe ich zu bemerken*, dass ich recht wohl *weiss, dass aus zum Theil* mangelhaften und daher nicht

ausreichenden Analysen keine sichere Formel entwickelt werden kann, hoffe aber, dass diese interessanten Verbindungen Gegenstand weiterer Untersuchungen werden möchten.

XXII.

Notizen.

1) Ueber den Einfluss des Glaubersalzes auf einige Factoren des Stoffwechsels.

Prof. D. Seegen hat der Wiener Acad. d. W. in ihrer Sitzung am 4. Febr. d. J. eine Abhandlung über diesen Gegenstand vorgelegt. Die Versuche wurden an Hunden ausgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen.

1. Durch die Einnahme von Glaubersalz in mässigen Menge wird die Resorption der eingenommenen Nahrung nicht beeinflusst. Die Fäcalmassen enthalten bei gleicher Nahrungszufuhr, sowohl vor als während des Glaubersalzgebrauches, in gleichen Zeitabschnitten die gleiche Stickstoffmenge und nahezu dieselbe Fettquantität.

2. Der Wassergehalt der Fäces wird durch die Glaubersalzeinnahme gesteigert, und die Steigerung wächst mit der Quantität des eingenommenen Salzes.

3. Die Diurese wird nicht vermehrt. Die Harnausscheidung ist entweder jener der Normalperiode gleich oder selbst etwas geringer, der Harn war meist schwach sauer, zuweilen neutral, nur an einzelnen Tagen alkalisch.

4. Die Stickstoffausscheidung durch den Harn ist bedeutend vermindert. Diese Verminderung ist eine constante und nur grösser oder geringer, je nachdem das Thier mehr oder minder fettreich ist. Die Verminderung ist am bedeutendsten in den ersten Wochen der Glaubersalzeinnahme, *später ist sie minder* auffallend, sie stellt sich aber auch dann *noch als beträchtlich* heraus, wenn man die Gewichtszu-

nahme des Thieres in Rechnung bringt, und die Stickstoffausscheidung auf eine Gewichtseinheit Thier zurückführt. Die Stickstoffersparniss beträgt in einzelnen Fällen über 25 p.C., also mehr als den vierten Theil der Gesammtausscheidung. Da die Stickstoffmenge des Harns die Summe der umgesetzten stickstoffhaltigen Körpersubstanz repräsentirt, lässt sich das gewonnene Resultat auch so ausdrücken:

Durch die Glaubersalzwirkung wird der Umsatz der stickstoffhaltigen Gewebselemente beträchtlich beschränkt, der Thierkörper wird an Stickstoffatomen, an Leim- und Eiweissgeweben reicher.

5. Die Stickstoffersparniss findet nicht ihren vollen Ausdruck in der Gewichtszunahme, diese beträgt in allen Beobachtungsreihen weniger als dem der Stickstoffersparniss gleichwerthigen Fleischansatze entspricht. Diese Differenz ist so zu deuten, dass für das angesetzte Stickstoffgewebe andere stickstofffreie Substanz in grösserer Menge verausgabt werde. Da die Stickstoffersparniss bei fettreichen Thieren eine grössere ist, da sie allmählich geringer wird in dem Maasse als das Thier mager wird, und nach gesteigerter Fettzufuhr wieder von Neuem bedeutend hervortritt, ist die Hypothese eine berechtigte, *dass während der Glaubersalzzufuhr die stickstofffreien Körperelemente und insbesondere das Fettgewebe reichlicher umgesetzt werden.*

6. In einzelnen Fällen wird durch die Glaubersalzzufuhr *die Ausscheidung von Kynurensäure veranlasst.* Da dieser Stoff nur selten und nur unter gewissen noch nicht näher gekannten Ernährungsverhältnissen ausgeschieden wird, bestätigt dessen Auftreten abermals, dass das Glaubersalz auf die gesammte Stoffumsetzung einen wesentlich alterirenden Einfluss übt.

Der Verf. hat vor einigen Jahren Versuche an Menschen angestellt über die Wirkungen des Karlsbader Mineralwassers, (dessen Hauptbestandtheil Glaubersalz ist). Das wichtigste Ergebniss jener Untersuchungen war, dass durch die Einnahme des Karlsbader Wassers die Harnstoffausscheidung, also die Stickstoffumsetzung vermindert war. Die in Karlsbad gewonnenen therapeutischen Erfahrungen über die rasche *Reduction anomaler Fettansammlung* stimmen mit

den Resultaten der Untersuchung über die physiologische Wirkung des Glaubersalzes überein. Zum Schlusse erwähnt noch der Verf., dass es von Interesse wäre, Glaubersalz in kleinen Gaben zu versuchen, wo es sich um Conservirung der Eiweissgewebe, oder um Aufspeicherung derselben im Thierleibe handelt.

---

2) Ueber die Verarbeitung des Nauheimer Mutterlaugensalzes auf Cäsium.

Von Prof. Böttger.

In einem früheren Aufsatze (vergl. B. XC, S. 145 d. J.) habe ich mitgetheilt, dass das Nauheimer Mutterlaugensalz, d. h. dasjenige Salzgemenge, welches sich aus der ihres Kochsalzgehaltes durch Verdunsten und Abdampfen beraubten Salzsoole des Nauheimer Sprudels in der Winterkälte absondert, eine nicht unbedeutende Menge von *Chlorcäsium*, dessgleichen etwas *Thallium-* und *Rubidiumchlorid* enthalte. Bis jetzt ist mir in der That kein Rohmaterial vorgekommen, in welchem, wie in diesem, das Cäsium in so reichlicher Menge enthalten gewesen wäre. Mit geringer Mühe und verhältnissmässig wenig Kosten lassen sich leicht daraus grosse Quantitäten des schwerlöslichen Platindoppelsalzes und dann auf die bekannte, von Prof. Bunsen angegebene Weise aus diesem die reine Chlorverbindung und das Metall gewinnen. *Ein Centner* rohes Mutterlaugensalz (im Preise von 1 Thlr. incl. Verpackung) liefert, meinen Erfahrungen zufolge, nahezu *ein Pfund* nur noch mit einer verhältnissmässig geringen Menge Rubidium vermischtes *Cäsiumplatinchlorid*.

Um solch' ein günstiges Resultat zu erzielen, verfahre man auf folgende Weise. Man überschütte das rohe Mutterlaugensalz, nachdem man einzelne darin vorkommende compactere Stücke sorgfältig zerdrückt, statt mit Weingeist (wie ich früher empfohlen), *mit einem gleichen Gewichte Wassers von mittlerer Temperatur*, durchrühre das Ganze mit einem *starken Rührstabe*, bis alle etwa noch vorhandenen Salz-

knollen zergangen, lasse dann einige Zeit das Ganze in Ruhe und filtrire es schliesslich durch grosse doppelte Papierfilter. Den hierbei ungelöst auf den Filtern verbleibenden Salzrückstand werfe man weg. Von dem klaren Filtrate verdampfe man nun ein gutes Drittel, und stelle das Uebrige während der Nacht an einen möglichst kühlen Ort zum Krystallisiren. In der nach einer solchen Procedur in Krystallen anschiessenden Salzmasse findet man dann *den ganzen Thalliumgehalt*, und in der davon abfiltrirten schwach gelblich gefärbten Mutterlauge *den ganzen Gehalt an Chlorcäsium* und Chlorrubidium. Versetzt man letztere Mutterlauge, am besten nachdem man sie zuvor noch mit einem halben Volumen destillirten Wassers verdünnt hatte, in der Kälte, unter stetem Umrühren, mit einer hinreichenden Quantität Platinchloridlösung und überlässt das Ganze schliesslich einige Viertelstunden lang der Ruhe, dann gelingt es leicht, durch blosses Decantiren die Flüssigkeit von dem sich am Boden abgelagerten schweren hellgelben Platinsalzniederschlage zu trennen. Süsst man denselben auf einem Papierfilter 2 bis 3 Mal mit lauwarmem Wasser aus, so giebt derselbe schon jetzt, d. h. noch ehe er seiner eigentlichen Reinigungsprocedur durch mehrmaliges Auskochen mit geringen Mengen Wasser unterworfen, sich im Spectralapparate als stark cäsiumhaltig zu erkennen. Nachdem derselbe dann einer 6 bis 8maligen, circa 2 Minuten jedesmal nur andauernden Auskochung mit je ungefähr dem 3fachen seines Volumens Wasser unterzogen worden, erscheint er so weit von Kaliverunreinigungen befreit, dass er dem Reductionsprozesse mittelst Wasserstoffgas unterworfen werden kann.

Das ausserordentlich schwerlösliche *Thalliumplatinchlorid* lässt sich aus dem oben erwähnten ersten Krystallanschuss der abgedampften Salzsolution auf dieselbe einfache Weise gewinnen und durch eine fernere Behandlung mit einer verdünnten Lösung von *unterschwefligsaurem Natron* in der Siedhitze, unter nachfolgendem Zusatz von etwas Cyankalium, daraus das Thallium als schwarzes Sulfid abscheiden, während ein Gemisch von Kaliumplatincyanür dann in Lösung bleibt.

3) Den Verkauf von Nauheimer Mutterlaugensalz betreffend.

Das bei der Saline *Nauheim* abfallende Mutterlaugensalz, nach Herrn Prof. Böttger das ergiebigste Material zur Gewinnung von *Cäsium* (in Begleitung von *Rubidium* und *Thallium*) wird vom Kurfürstl. Salzamte daselbst in Fässern von 1 Centner, zu 1 Thaler incl. Fass, abgegeben.

Nauheim, den 3. Februar 1864.

4) Zur Kenntniss des Glykokolls.

Durch Erhitzen des Glykokolls mit Jodäthyl und Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren erhielt Baron v. Schilling (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 97) die jodwasserstoffsauren Verbindungen des äthylirten und methylirten Glykokolls, von denen er die erstere als Aethylamidessigsäure und die zweite als Dimethylamidessigsäure betrachtet.

Die *jodwasserstoffsaure Aethylamidessigsäure*,

$$C_4H_5(C_4H_5)NO_4, HJ = \left.\begin{matrix} C_4H_2(C_4H_5NH)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2,$$

bildet wasserhelle rhombische Krystalle, die Lakmus röthen, sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, erhitzt sich schwärzen, Jod ausstossen und verkohlen und bei 100° nichts an Gewicht verlieren. Durch Digestion mit Silberoxyd gelingt es, die Aethylamidessigsäure (welche hier der Verf. eine Base nennt) in Freiheit zu setzen; sie giebt im Vacuo kleine durchscheinende Krystalle von alkalischer Reaction, in kochendem Wasser jedoch zersetzt sie sich unter Regeneration von Glykokoll. — Die Mutterlauge der jodwasserstoffsauren Verbindung liefert bei Zusatz von Alkohol einen krystallinischen Niederschlag von basichjodwasserstoffsaurem Glykokoll, $2.C_4H_5NO_4 + HJ$.

Die *jodwasserstoffsaure Dimethylamidessigsäure*,

$$C_4H_5(C_2H_3)_2NO_4, HJ = \left.\begin{matrix} C_4H_2(C_2H_3)_2NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2,$$

entsteht leichter als die vorige und bildet wasserhelle rhombische Prismen von saurer Reaction, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

XXIII.

Ueber eine neue Classe organischer Stickstoffverbindungen.

Von

Prof. Dr. **A. Strecker.**

(Aus einem Programm: „Einladung zur academischen Feier der Eröffnung der naturwissenschaftlichen Facultät der Königl. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, den 29. October 1863, im Namen des Rectors und des academischen Senats. Tübingen 1863".)

Zur Einführung des Stickstoffs in organische Verbindungen sind bis jetzt dreierlei Methoden bekannt, nämlich: 1) durch Behandlung mit Salpetersäure (NO_6H); 2) durch Einwirkung von Ammoniak (NH_3); 3) durch Einführung von Cyan (C_2N).

Die auf diese Weise erhaltenen Stickstoffverbindungen sind in ihren Haupteigenschaften wesentlich von einander verschieden und tragen noch (wenigstens die nach den beiden ersten Methoden dargestellten) das Gepräge ihrer Erzeugung in mehr oder weniger hervortretender Weise. Die durch Einwirkung von Salpetersäure entstandenen Stickstoffverbindungen verpuffen beim Erhitzen mit Alkalien wie eine Mischung von Salpeter mit organischer Substanz; die aus Ammoniak entstandenen Stickstoffverbindungen vereinigen sich meistens, wie das Ammoniak mit Säuren und geben beim Schmelzen mit Kalihydrat in der Regel wieder Ammoniak aus.

In Betreff der quantitativen Verhältnisse der durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Stickstoffverbindungen, welche als *Nitroverbindungen* bezeichnet werden, haben die Versuche ergeben, dass ihre Zusammensetzung durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden kann:

$$A + n.NO_6H - 2n.HO = A + n.NO_4 - n.H$$

worin A irgend einen *organischen* Körper bedeutet und n *eine ganze Zahl von 1 bis 6* sein kann.

Während Berzelius früher in den Nitroverbindungen NO_3 in Verbindung mit einem organischen Oxyd annahm, sind jetzt die Chemiker ziemlich allgemein der Ansicht, dass sie *Substitutionsproducte* seien, in welchem NO_4 dieselbe Stelle einnehme, wie H in dem ursprünglichen Körper.

Insofern die organischen Körper Wasserstoff von verschiedenen Functionen enthalten, nämlich solchen, der sich entweder durch Metalle und Säureradicale vertreten lässt, sowie andererseits solchen, bei dem diess nicht der Fall ist, und welchen man häufig als Bestandtheil des Radicals annimmt, kann die Frage entstehen, welche von diesen zweierlei Wasserstoffatomen durch NO_4 in den Nitroverbindungen vertreten sei.

Betrachtet man zunächst die organischen Säuren, deren Molekül ein oder mehrere durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, so hat die Erfahrung gelehrt, dass in ihren Nitrosubstitutionsproducten die Anzahl jener Wasserstoffatome keine Veränderung erlitten hat. Die *Benzoësäure*, $C_{14}H_6O_4$, enthält, wie die *Nitrobenzoësäure*, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, und die *Binitrobenzoësäure*, $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$, nur 1 Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff; die *Salicylsäure*, $C_{14}H_6O_6$, und die *Nitrosalicylsäure*, $C_{14}H_5(NO_4)O_6$, enthalten beide 2 Atome Metall-Wasserstoff.

Durch Behandlung mit Basen lässt sich daher diesen Nitroproducten der in ihnen enthaltene Rest der Salpetersäure nicht entziehen. Wir nehmen daher an, dass in diesen Nitrokörpern der Wasserstoff des *Säureradicals* durch NO_4 vertreten sei.

Anders verhält es sich mit den Verbindungen der Alkohole mit Salpetersäure. Die durch Vereinigung von Weingeist mit Salpetersäure entstehende Verbindung (der sogenannte Salpetersäureäther), deren chemische Formel, $C_4H_5(NO_4)O_2$, sich von der des Weingeistes, $C_4H_6O_2$, in derselben Weise ableitet, wie die Formel der Nitrobenzoësäure von der der Benzoësäure, enthält keinen durch Metalle oder Säureradicale vertretbaren Wasserstoff mehr, wie diess bei dem Weingeist der Fall ist, und durch Behandlung mit Basen lässt sich dem Salpetersäureäther die Salpetersäure wieder entziehen, wodurch er in Weingeist wie-

der zurückverwandelt wird. Wir müssen daher letztere Classe von Verbindungen, welche wir als salpetersaure bezeichnen können, weil in ihnen der ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch das Salpetersäureradical vertreten ist, von den ersteren, denen wir den Namen *Nitroverbindungen* geben, unterscheiden.

Ausser den Säuren und Alkoholen vereinigen sich aber noch viele andere Körper, genau in derselben Weise wie diese, mit Salpetersäure, und es ist die Frage, ob die dadurch entstehenden Verbindungen zu ersterer oder zu letzterer Classe zu rechnen seien.

So geben die Kohlenwasserstoffe, wie das *Benzol*, $C_{12}H_6$, mit Salpetersäure die Verbindungen *Nitrobenzol*, $C_{12}H_5(NO_4)$, und *Binitrobenzol*, $C_{12}H_4(NO_4)_2$, bei welchen die Chemiker verschiedener Ansicht sind, ob der Wasserstoff des Radicals oder der ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch NO_4 ersetzt worden sei. Beide Verbindungen scheiden bei der Behandlung mit Kali keine Salpetersäure ab und der ursprüngliche Kohlenwasserstoff lässt sich aus ihnen nicht wieder darstellen, wonach sie der ersten Classe angehörig erscheinen. Was endlich die durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Zuckerarten, Stärkemehl, Cellulose, Mannit und ähnliche Körper entstehenden sogenannten Nitroverbindungen betrifft, so scheint es, dass sie den salpetersauren Aetherarten zu vergleichen sind, insofern durch Alkalien wenigstens ein Theil der Salpetersäure wieder davon getrennt werden kann, und durch andere Einwirkungen, namentlich durch Reductionsmittel, die ursprünglichen Körper wieder erhalten werden können.

Diejenigen Nitroverbindungen, von welchen wir im Vorhergehenden angeführt haben, dass sie den Rest der Salpetersäure (NO_4) als einen Bestandtheil des Radicals enthalten, lassen sich bis jetzt nicht wieder in die Mutterstoffe, aus denen sie entstanden sind, zurückführen, während wir in den analogen Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproducten diese Halogene wieder durch Wasserstoff ersetzen können, wodurch eine Rückverwandlung erfolgt. Besonders leicht *geschieht diess durch* Einwirkung von Natriumamal-

gam in wässriger oder weingeistiger Lösung, oder allgemein durch Wasserstoff in statu nascenti, wodurch z. B. die Trichloressigsäure schon vor längerer Zeit durch Kolbe und Melsens wieder in Essigsäure übergeführt wurde.

Die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascenti auf Nitroverrbindungen ist zwar auch schon von vielen Chemikern untersucht worden, namentlich von Zinin, Hofmann, Béchamp u. A. Es hat sich hierbei ergeben, dass im Allgemeinen 4 Aeq. Sauerstoff der Nitroverbindung entzogen, während gleichzeitig 2 Aeq. Wasserstoff aufgenommen werden. Es lässt sich mithin annehmen, dass NO_4 in NH_2 (Amid) übergeführt wurde. Die hierdurch aus den mononitrirten einatomigen Säuren entstehenden Producte, welche gewöhnlich als *Amidosäuren* bezeichnet werden, sind besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie sowohl den Charakter der Säuren, als auch den des Ammoniaks zeigen; sie enthalten daher noch den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff der Nitrosäure, während sie sich zugleich wie ein durch schwache Säureradicale oder durch Alkoholradicale substituirtes Ammoniak verhalten.

Zu diesen Reductionen der Nitroverbindungen hat man bisher sich hauptsächlich des Schwefelwasserstoffs (besonders bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien), der Eisenoxydulsalze oder des metallischen Eisens in Berührung mit Essigsäure, sowie des Zinks entweder bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien bedient. Alle diese Reductionsmittel ergeben dieselbe oben angeführte Veränderung der Nitroverbindungen.

Es war nun fraglich, ob das Natrium, welches mit so grosser Energie reducirend wirkt, sich in ähnlicher Weise verhalten würde. — Die Versuche, welche ich damit anstellte und im Folgenden beschreiben werde, ergaben ein wesentlich von dem der übrigen Reductionsmittel verschiedenes Resultat und führten zur Entdeckung einer neuen Classe organischer Stickstoffverbindungen.

Azobenzoësäure.

Ich habe zunächst die Nitrobenzoësäure in dieser Hin*sicht untersucht*, da sie mit am leichtesten im reinen Zu-

stande erhalten werden kann. Benzoësäure wurde nach dem Verfahren von Gerland*) durch Erwärmen mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter in Nitrobenzoësäure verwandelt und diese, nach dem Auswaschen mit Wasser, in Nitrosalz übergeführt, welches durch wiederholte Krystallisation aus Wasser ganz rein dargestellt wurde.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam, so entweicht keine Spur von Wasserstoff; die Lösung erwärmt sich lebhaft, so dass man bei Anwendung grösserer Mengen von aussen abkühlen muss, um eine zu starke Erhitzung, wodurch ein Ueberkochen stattfinden könnte, zu vermeiden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei vorübergehend dunkelgelb, ohne jedoch braun zu werden und nimmt nach beendigter Einwirkung eine orangegelbe Färbung an. Es wird hierbei keine Spurr von Ammoniak frei. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich eine undeutlich krystallisirte flockige Masse ab, die auf Zusatz von mehr Wasser sich löst.

Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, so entsteht ein voluminöser hellgelber schleimiger Niederschlag, der, wenn die Fällung kochend vorgenommen und Weingeist zugesetzt wird, eine feinpulvrige Beschaffenheit annimmt, und auf dem Filter gesammelt, leichter mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Den so erhaltenen Körper, welcher eine stickstoffhaltige schwache organische Säure darstellt, bezeichne ich als *Azobenzoësäure*.

Die Säure bildet im trocknen Zustande ein feines hellgelbes unkrystallinisches Pulver. Sie verliert weder bei 100, noch bei 170° an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich dabei unter Ausstossen eines gelben Rauches, wobei viel Kohle hinterbleibt. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie sehr wenig löslich, so dass man sie aus diesen Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren kann. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Zusatz von Wasser unver-

*) *Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI*, 186.

ändert wieder gefällt. Beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, wird sie nur langsam unter Entwickelung eines chinonartigen Geruchs angegriffen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure, die theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas unter Vorlage von metallischem Kupfer ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	60,2	60,5	59,8	60,0	60,7	60,1	60,2	60,6	—
Wasserstoff	3,8	3,9	4,0	4,1	3,9	3,8	3,7	3,9	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	10,1

Berechnet man diese Resultate in Aequivalenten, so stimmt damit zunächst die Formel $C_{28}H_{11}N_2O_9$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.		Gefunden im Mittel.
C_{28}	168	60,22	60,26
H_{11}	11	3,94	3,90
N_2	28	10,04	10,10
O_9	72	25,80	25,74
	279	100,00	100,00

Insofern es jetzt als erwiesen angesehen werden kann, dass das Molekül der organischen Stoffe stets eine gerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthält, müsste man entweder obige Formel verdoppeln, wenn sie die Molekulargrösse der Verbindung bezeichnen soll; oder man müsste darin 1 Aeq. Wasser annehmen, welches in der Art des Krystallwassers darin vorhanden wäre. Nach ersterer Annahme würde die Formel der Azobenzoësäure $C_{56}H_{22}N_4O_{18}$ werden, so dass bei ihrer Bildung 4 Moleküle Benzoësäure zu einem einzigen sich vereinigen würden. Die Analyse verschiedener Verbindungen der Azobenzoësäure macht dagegen die zweite Annahme wahrscheinlicher, dass die Formel der analysirten Säure $C_{28}H_{10}N_2O_8 + HO$ ist, und wir gelangen somit für die trockene Säure zu dem einfachsten Ausdruck:

$$C_{14}H_5NO_4.$$

Die Entstehung dieser Säure aus der Nitrobenzoësäure *erklärt sich* nun einfach durch folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure.}}{C_{14}H_5(NO_4)O_4} + 4.Na = \underset{\text{Azobenzoësäure.}}{C_{14}H_5NO_4} + 4.NaO.$$

Es sind mithin der Nitrobenzoësäure 4 Aeq. Sauerstoff ohne Ersatz entzogen worden.

In Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sich die Säure mit citrongelber Farbe auf; die ammoniakalische Lösung verliert beim Abdampfen im Wasserbad einen Theil des Ammoniaks und hinterlässt einen gelben in Wasser nicht mehr löslichen Rückstand, der noch Ammoniak enthält und daher ein saures Ammoniaksalz ist.

In concentrirten Lösungen von Kalihydrat oder kohlensaurem Natron sind die Alkalisalze der Azobenzoësäure nicht löslich, wesshalb, wie früher angegeben wurde, bei der Behandlung *einer concentrirten Lösung* von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam ein flockig krystallinischer in Wasser löslicher Niederschlag sich bildet, welcher aus azobenzoësaurem Natron besteht.

Azobenzoësaurer Baryt.

Die Lösung der Azobenzoësäure in Ammoniak giebt, mit Chlorbaryum versetzt, einen gelben Niederschlag. Fällt man die Lösung kochend, so scheidet sich ein citrongelber bis orangegelber körniger Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop betrachtet, in rhombischen Blättchen krystallisirt erscheint In Wasser sowie in Weingeist ist er fast ganz unlöslich.

Das lufttrockene Barytsalz verliert bei 100° einen Theil seines Krystallwassers; bei weiterem Erhitzen auf 130—140° tritt ein neuer Gewichtsverlust ein. Das bei dieser Temperatur getrocknete Barytsalz nimmt beim Stehen an der Luft im Laufe einiger Stunden wieder um 4—5 p.C. an Gewicht zu.

Beim Erhitzen über freiem Feuer zersetzt sich das Barytsalz, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung von kohlensaurem Baryt, der sich nur sehr schwierig weiss brennen lässt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Barytsalzes führte zur Formel:

$$C_{14}H_5NO_5Ba \text{ oder } BaO.C_{14}H_4NO_3+HO$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet.			Gefunden.	
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	39,7	39,5	40,0
Wasserstoff	5 „	5	2,4	2,5	2,4
Stickstoff	1 „	13	6,6	—	—
Sauerstoff	5 „	40	18,9	—	—
Baryum	1 „	68,5	32,4	32,3	32,1
		211,5	100,0		

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 14,6 bis 14,7 p.C. Wasser, entsprechend 4 Aeq. Wasser (berechnet 14,5 p.C.), so dass die Formel des krystallisirten Salzes:

$$BaO.C_{14}H_4NO_3 + 5.HO$$

geschrieben werden kann.

Das bei 100° getrocknete Salz ist noch nicht wasserfrei; beim Erhitzen auf 140° verlor es noch 1,8 p.C. Wasser, welches etwa der Hälfte des darin angenommenen Wassergehaltes entspricht; es gelang mir nicht, ohne Zersetzung den Rest des Wassers zu entfernen. Das bei 140° getrocknete Salz entspricht also der Formel:

$$2(BaO.C_{14}H_4NO_3) + HO$$

womit auch die Resultate der Analyse desselben übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.		
Kohlenstoff	40,6	40,3	—	—
Wasserstoff	2,2	2,4	—	—
Baryum	33,1	33,1	33,2	32,9

Azobenzoësaurer Kalk.

Eine Auflösung von Azobenzoësäure in Ammoniak verhält sich gegen Chlorcalcium wie gegen Chlorbaryum; durch Vermischen beider in der Wärme erhält man einen citrongelben krystallinischen Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist.

In dem bei 140° getrockneten Kalksalz fand ich 17,6 p.C. Kalk. Nimmt man darin, wie in dem Barytsalz, noch ½ Aeq. Wasser an, so stimmt der hiernach berechnete Kalkgehalt, 17,7 p.C., noch genauer mit dem gefundenen überein.

Azobenzoësaures Silberoxyd.

Eine Auflösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichweissen amorphen, etwas gallertartigen Niederschlag; fällt man kochend-

heiss, so ist der Niederschlag hellgelb, pulvriger, und leichter auszuwaschen. In Wasser ist das Salz ganz unlöslich, in Ammoniak löst es sich leicht, ohne beim Erwärmen die geringste Schwärzung zu erleiden. Es verliert bei 100 bis 140° nicht an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich unter schwacher Verpuffung.

Die Analyse führte zur Formel:

$$C_{14}H_4AgNO_4 = AgO . C_{14}H_4NO_3.$$

Die hiernach berechnete Zusammensetzung vergleicht sich mit der gefundenen in folgender Weise:

		Berechnet.		Gefunden.	
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	34,7	34,8	34,6
Wasserstoff	4 „	4	1,7	1,9	2,0
Stickstoff	1 „	14	5,8	—	—
Sauerstoff	4 „	32	13,2	—	—
Silber	1 „	108	44,6	44,4	—
		242	100,0		

Die übrigen Salze der schweren Metalle, welche durch doppelte Zersetzung mit den Alkalisalzen in Gestalt amorpher Niederschläge erhalten werden, habe ich nicht näher untersucht, da sie kein besonderes Interesse darbieten und durch die Analyse der vorhergehenden Salze die Formel der Säure unzweifelhaft festgestellt ist.

Azobenzoëäther.

Ich habe nicht versucht, die Säure direct zu ätherificiren, da sie in Alkohol sehr wenig löslich ist; die Darstellung des Azobenzoëäthers gelingt aber leicht durch Reduction des Nitrobenzoëäthers in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam. Die leichte Zersetzbarkeit der Aetherarten durch kaustisches Natron bedingt die Anwendung schwach saurer Lösungen, und ich habe daher die weingeistige Lösung des Nitrobenzoëäthers mit Essigsäure angesäuert und sie in dem Maasse als diese Säure durch das entstehende Natron gesättigt wurde, von Zeit zu Zeit mit Essigsäure versetzt. Das Natriumamalgam verschwindet hierbei rasch, ohne Wasserstoff zu entwickeln, und die farblose Lösung nimmt eine hellgelbe Färbung an, während sie, wenn eine alkalische Reaction eintritt, bald eine schmutzig braune Farbe zeigt.

Nach beendigter Zersetzung wird durch Zusatz von Wasser der Azobenzoëäther ausgefällt, der Niederschlag mit wässrigem Ammoniak gewaschen und hierauf aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Der Azobenzoëäther wird hierbei in langen, prächtig goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Er schmilzt wenige Grade unter dem Siedepunkt des Wassers und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Er ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern hinterlässt bei dem Erhitzen einen verkohlten Rückstand, während braune Oeltropfen überdestilliren. In Wasser ist er unlöslich, in Weingeist und in Aether löst er sich leicht, namentlich in der Wärme. Weingeistiges Kali zersetzt ihn leicht unter Bildung von azobenzoësaurem Kali.

Die Analyse desselben führte zur Formel:

$$C_{18}H_9NO_4 = C_4H_5O.C_{14}H_4NO_3.$$

Sie ergab nämlich:

			Berechnet.		Gefunden.	
Kohlenstoff	18	Aeq.	108	66,3	66,4	66,9
Wasserstoff	9	„	9	5,5	5,7	5,6
Stickstoff	1	„	14	8,6	8,7	—
Sauerstoff	4	„	32	19,6	—	—
			163	100,0		

Durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° in zugeschmolzenen Röhren wird der Aether langsam zersetzt und es bilden sich in Weingeist schwer lösliche gelbliche Blättchen, wahrscheinlich das Amid der Azobenzoësäure, die jedoch nicht genauer untersucht wurden.

Aehnliche Krystalle erhielt ich bei der Behandlung des *Nitrobenzamids* in weingeistiger mit Essigsäure angesäuerter Lösung mit Natriumamalgam, in geringer Menge. Hierbei entstehen aber grossentheils auch leicht lösliche Producte, die sich von dem beigemengten essigsauren Natron nicht leicht trennen liessen, wesshalb ich ihre Untersuchung vorläufig unterlassen habe.

Die Azobenzoësäure und ihre Salze entwickeln beim Glühen mit Natronkalk ihren Stickstoffgehalt nur zum Theil in Form von Ammoniak, und zwar, wie es scheint, die Hälfte desselben.

0,2925 Grm. der Säure gaben nämlich beim Glühen mit Natronkalk so viel Ammoniak, dass 11,8 C.C. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure davon gesättigt wurden. Diese Menge von Ammoniak entspricht 5,6 p.C. Stickstoff, während die Säure 10,0 p.C. Stickstoff enthält.

In dieser und mehreren anderen Beziehungen gleicht die Azobenzoësäure der von Griess*) entdeckten *Diazobenzoë-Amidobenzoësäure*, $C_{28}H_{12}N_3O_8$, welche durch die Einwirkung von salpetriger Säure aus Amidobenzoësäure in weingeistiger Lösung entsteht. Die Unlöslichkeit in Wasser und die Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether, sowie die Bildung unlöslicher Salze mit Baryt und Silberoxyd theilen beide Säuren mit einander, und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind sie fast nur durch den etwas grösseren Stickstoffgehalt letzterer Säure verschieden: wie z. B. die Vergleichung des Barytsalzes beider Säuren zeigt:

	Azobenzoësaurer Baryt.		Diazobenzoë-Amidobenzoësaurer Baryt.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	39,7	39,5	40,0	39,7
Wasserstoff	2,4	2,5	2,1	2,4
Stickstoff	6,6	—	10,0	—
Sauerstoff	18,9	—	15,3	—
Baryum	32,4	32,3	32,6	32,4

Die Analyse des diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryts stimmt genauer mit der berechneten Zusammensetzung des azobenzoësauren Baryts überein, als meine Analyse letzteren Salzes oder die berechnete Zusammensetzung des diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryts.

Die Verschiedenheit der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure von der Azobenzoësäure ergiebt sich übrigens, abgesehen von dem verschiedenen Stickstoffgehalt, sehr leicht aus dem ganz abweichenden Verhalten beider Säuren gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, durch welche erstere Säure unter Entwickelung von Stickstoffgas zersetzt wird, während die Azobenzoësäure keine Veränderung hierbei erleidet.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 1.

Hydrazobenzoësäure.

Versetzt man eine Lösung von azobenzoësaurem Natron in überschüssiger Natronlauge kochend mit Eisenvitriollösung, so scheidet sich anfangs Eisenoxydhydrat ab, das bei fortwährendem Zusatz von Eisenoxydullösung sich allmählich in schwarzes Eisenoxyd-oxydul verwandelt. Die abfiltrirte Lösung ist nur schwach gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Säuren einen gelblichweissen Niederschlag ab, den ich als *Hydrazobenzoësäure* bezeichne.

In Wasser ist die neue Säure so gut wie unlöslich, in kochendem Weingeist löst sie sich zwar schwierig, aber doch hinreichend, um durch Umkrystallisation daraus sich reinigen zu lassen. Die weingeistige Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, aber auf Zusatz von Wasser fällt die gelöste Säure in gelblich-weissen undeutlich krystallinischen Flocken heraus.

Nach dem Trocknen bei 100°, wobei die Säure nicht bemerklich an Gewicht verlor, ergab sie bei der Analyse eine mit der Formel

$$C_{14}H_6NO_4$$

übereinstimmende Zusamensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	61,7	61,8	61,8	61,3
Wasserstoff	6 „	6	4,4	4,6	4,6	4,8
Stickstoff	1 „	14	10,3	10,8	—	—
Sauerstoff	4 „	32	23,6	—	—	—
		136	100,0			

Nimmt man für die Azobenzoësäure die Formel $C_{14}H_5NO_4$ an, wie sie sich aus der Analyse der Silber- und der Aethylverbindung ableitet, so unterscheidet sich die Hydrazobenzoësäure von ihr nur durch den Mehrgehalt von 1 Atom Wasserstoff.

Die Hydrazobenzoësäure löst sich in Ammoniak und wässrigen Alkalien leicht auf und bildet schwach gelb gefärbte Lösungen, die aus der Luft allmählich Sauerstoff anziehen und sich dabei intensiver färben. Bringt man solche Lösungen zu einem durch Quecksilber abgesperrten, in einer graduirten Glocke gemessenen Luftvolum, so zeigt bald eine Verminderung desselben und nach Verlauf

einiger Tage ist ihr Sauerstoffgehalt vollständig verzehrt. Hat die Lösung der hydrazobenzoësauren Alkalien lange an der Luft gestanden, so wird durch Säuren daraus Azobenzoësäure niedergeschlagen.

In verdünnter ammoniakalischer Lösung giebt die Hydrazobenzoësäure keinen Niederschlag mit Chlorbaryum; aus concentrirter warmer Lösung scheiden sich, auf Zusatz von Chlorbaryum, beim Erkalten grössere orangerothe Krystalle ab, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

Ein solches Barytsalz ergab nach dem Trocknen bei 140° einen Baryumgehalt von 33,3 p.C., übereinstimmend mit der Formel $C_{14}H_5BaNO_4$, wornach sich 33,7 p.C. Baryum berechnet. Dass das Salz in der That wesentlich Hydrazobenzoësäure enthielt, obgleich ohne Zweifel auch etwas Azobenzoësäure beigemengt war, welche vielleicht die stärkere Färbung verursachte, ergiebt sich weniger aus der Zusammensetzung, als aus dem Verhalten des Salzes gegen Silberlösung, wodurch die Hydrazobenzoësäure leicht erkannt werden kann.

Versetzt man eine Lösung von Hydrazobenzoësäure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich anfangs ein gelblicher Niederschlag ab, der aber sehr rasch sich schwärzt, schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen, wobei metallisches Silber frei wird. Ist hierbei überschüssiges Ammoniak vorhanden, so giebt die vom metallischen Silber abfiltrirte intensiv gelbe Lösung auf Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure einen Niederschlag von Azobenzoësäure.

Die Darstellung der hydrazobenzoësauren Salze ist wegen des leichten Ueberganges derselben in azobenzoësaure Salze, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, schwierig, und ich habe, ausser dem Barytsalz, keine weiteren Salze dieser Säure untersucht.

Kocht man Hydrazobenzoësäure mit starker Salzsäure, so tritt Zersetzung ein; es bleibt eine gelbe pulverförmige Substanz ungelöst, während ein Theil in Lösung übergeht, der durch Abdampfung in braun gefärbten Krystallen erhalten wird. Löst man diese in kochendem Wasser auf und *behandelt sie mit Blutkohle*, so entfärbt sich die Lö-

sung fast vollständig und scheidet auf Zusatz von starker Salzsäure farblose, glänzende Krystalle ab, die durch ihre Reactionen als *Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure* sich zu erkennen gaben. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand bestand aus Azobenzoësäure. Die Spaltung erklärt sich einfach durch die Gleichung:

$$2.C_{14}H_6NO_4 = C_{14}H_5NO_4 + C_{14}H_7NO_4.$$

Hydrazobenzoësäure. Azobenzoësäure. Amidobenzoësäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Hydrazobenzoësäure unter gelblichgrüner Färbung gelöst, die beim Erwärmen bräunlich wird; auf Zusatz von Wasser scheiden sich schmutziggelbe Flocken ab.

Die Hydrazobenzoësäure entsteht auch bei der Behandlung von Nitrobenzoësäure mit überschüssigem Natriumamalgam, aber es ist kaum möglich, auf diese Weise die ganze Menge der zuerst auftretenden Azobenzoësäure in Hydrazobenzoësäure überzuführen. Auch geht ein sehr kleiner Theil der Nitrobenzoësäure hierbei noch weiter in Amidobenzoësäure über, die man durch Abdampfen der mit Schwefelsäure ausgefällten Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, für sich darstellen kann.

Die Azobenzoësäure verwandelt sich auch, wenn sie in ammoniakalischer Lösung mit Zink zusammengebracht wird, leicht und vollständig in Hydrazobenzoësäure, während der aus Salzsäure durch Zink freiwerdende Wasserstoff diese Umwandlung nicht bewirkt.

Die Azobenzoësäure gehört zu keiner der bis jetzt bekannten Classen von organischen Stickstoffverbindungen, da der darin enthaltene Stickstoff weder als NO_4, noch als Cyan, ebensowenig wie als „Rest" des Ammoniaks, Amid oder Imid, darin enthalten sein kann. Nach ihrer Entstehung aus Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, durch Entziehung von 4 Aeq. Sauerstoff könnte man zwar noch die Frage aufwerfen, ob der Sauerstoff der Untersalpetersäure oder der noch von der Benzoësäure herrührende Sauerstoff, oder von jedem ein Theil, weggenommen worden sei. Berücksichtigt man indessen, wie leicht durch andere Reductions*mittel* NO_4 in seinen Verbindungen in NH_3 übergeführt

wird, während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, sämmtlichen Sauerstoff den organischen Säuren zu entziehen; sowie ferner, dass in allen entschiedenen organischen Säuren, welche 1 Aeq. Base sättigen, 4 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass der Untersalpetersäure (NO_4) der Sauerstoff entzogen wurde und der Rest (N) in der Verbindung blieb. Wäre ein anderer Rest, etwa NO_2, geblieben, so würde dieser bei der so energischen Reductionswirkung des Eisenoxyduls in alkalischer Lösung jedenfalls den Sauerstoff verloren haben, während der Versuch ergeben hat, dass nur Wasserstoff aufgenommen wurde, ohne Abscheidung von Sauerstoff.

Geht man, um zu einer rationellen Formel der Azobenzoësäure zu gelangen, von der Formel der *Benzoësäure*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, aus, wie sie nach der Typentheorie geschrieben wird, so wird zunächst die typische Formel der *Nitrobenzoësäure* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, und hiernach die der *Azobenzoësäure*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, wobei es freilich noch unbestimmt bleibt, ob nicht das *Molekulargewicht* der Säure doppelt oder überhaupt mehrfach so gross wie das Aequivalent anzunehmen sei, wonach die Formel ebenfalls vervielfacht werden müsste. Ohne Zweifel ist die Molekularformel der *Hydrazobenzoësäure* $C_{28}H_{12}N_2O_8$, nicht nur, weil bei Annahme von 14 Aeq. Kohlenstoff die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente eine ungerade Zahl sein würde, was nach den jetzigen Erfahrungen niemals vorkommt, sondern auch wegen der leichten Spaltung derselben in Amidobenzoësäure und Azobenzoësäure, von welchen erstere sicher 14 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Wenn man daher der Hydrazobenzoësäure nicht eine noch zusammengesetztere Formel, etwa mit 56 Aeq. Kohlenstoff geben will, wozu kein Grund vorliegt, so erscheint auch für die Azobenzoësäure die Formel mit 14 Aeq. wahrscheinlich. Da sie keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen liefert, so fehlen bis jetzt alle Anhaltspunkte, das *Molekulargewicht dieser Säure* mit Sicherheit festzustellen.

Die Azobenzoësäure leitet sich hiernach von der Benzoësäure durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff in dem Radical durch 1 Atom Stickstoff ab.

In den von Griess entdeckten Stickstoffverbindungen ist dagegen 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff getreten, wie die Vergleichung der Formeln der ursprünglichen und der substituirten Verbindungen einfach zeigt:

$C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2$.	$C_{12}H_2(NO_4)_2N_2O_2$.
Pikraminsäure.	Azopikraminsäure.
$C_{24}H_{14}N_2$.	$C_{24}H_{11}N_3$.
2 Mol. Anilin.	Azodianilin.
$C_{24}H_{11}N_3$.	$C_{24}H_8N_4$.
Azodianilin.	Diazodianilin.

Durch eine eigenthümliche Combination gelangt zwar Griess*) zu dem auffallenden Schluss, dass die von ihm dargestellten Azoverbindungen Substitutionsproducte seien, worin 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten sei; aber die einfache Betrachtung der Formeln der ursprünglichen und der abgeleiteten Producte zeigt, dass obige Azoverbindungen sich am ungezwungensten durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff ableiten lassen.

Bekanntlich ist der Stickstoff in den meisten Verbindungen drei- oder fünfatomig, d. h. das Atom desselben ist im Stande, 3 oder 5 Aeq. einfacher oder zusammengesetzter Radicale zu binden oder sie zu zersetzen. Dreiatomig erscheint der Stickstoff in dem Ammoniak und den zahlreichen, daraus abgeleiteten Basen und Amiden, in der Salpetersäure, dem Cyan und dessen Verbindungen, während man ihn als fünfatomig in den Salzen des Ammoniaks und der organischen Basen annehmen kann.

Als *einatomig* ist der Stickstoff nur in dem Stickoxydul NO oder N_2O angenommen worden, obgleich man auch in dieser Verbindung, unter der Voraussetzung, dass zwei chemische Einheiten des Stickstoffs sich gegenseitig neutralisiren, ihn als *dreiatomig* betrachten könnte.

---

*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* CXIII, 216.

Jedenfalls ist die Azobenzoësäure der erste organische Körper, worin man N als Vertreter von 1 Aeq. Wasserstoff annehmen muss, und insofern das erste Beispiel einer neuen Classe von Stickstoffverbindungen.

Es war nun die Frage, ob auch in anderen Benzoylverbindungen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff vertretbar sei. Ich habe zunächst nur die *Hippursäure*, welche sich aus dem *Glykokoll* durch Vertretung von Wasserstoff durch *Benzoyl* ableitet, wie die schematische Formel $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$ es zeigt, untersucht. Wird diese nitrirt und die entstandene *Nitrohippursäure* $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_4(NO_4)O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$ mit Natriumamalgam behandelt, so treten ganz ähnliche Erscheinungen ein, wie bei derselben Einwirkung auf Nitrobenzoësäure.

Durch Säuren wurde nach beendigter Zersetzung ein gelber Niederschlag erhalten, der durch Eigenschaften, sowie durch die Analyse sich als *Azobenzoësäure* zu erkennen gab. Obgleich daher auch der Nitrohippursäure durch Natriumamalgam 4 Aeq. Sauerstoff entzogen wurden, so bleibt doch das Radical Azobenzoyl nicht in der Verbindung, sondern tritt leicht aus, während diess bei dem Benzoyl oder Nitrobenzoyl erst beim Erhitzen mit Säuren oder Basen geschieht. Die Zersetzung ist einfach durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$\underset{\text{Nitrohippursäure.}}{C_{18}H_8(NO_4)NO_6} + 4Na + 2.HO$$
$$= \underset{\text{Azobenzoësäure.}}{C_{14}H_5NO_4} + \underset{\text{Glykokoll.}}{C_4H_5NO} + 4.NaO.$$

Es liess sich voraussehen, dass andere, der Nitrobenzoësäure ähnliche Säuren gegen Natriumamalgam ein analoges Verhalten zeigen würden. In der That haben Versuche, welche Herr Alexeyeff auf meine Veranlassung ausführte, gezeigt, dass die *Nitranisylsäure* $C_{16}H_7(NO_4)O_4$ bei der Behandlung *mit Natriumamalgam*, in eine gelbe, in Wasser

unlösliche Säure, von der Zusammensetzung $C_{16}H_7NO_6$ übergeht, welche hiernach als *Azoanisylsäure* bezeichnet werden kann.

Auch die *Nitrotoluylsäure* und die *Nitrocuminsäure* zeigen gegen Natriumamalgam ein ähnliches Verhalten, wie die Nitrobenzoësäure; die durch Reduction daraus entstehenden Azosäuren, habe ich indessen nicht genauer untersucht.

Wesentlich verschieden davon ist das Verhalten der Bi- und Trinitrosäuren gegen Natriumamalgam. Die *Binitrobenzoësäure* färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam in wässeriger Lösung augenblicklich tiefbraun und entwickelt *Ammoniak*. Durch Säuren wird, nach beendigter Einwirkung, ein brauner amorpher Niederschlag abgeschieden.

In ähnlicher Weise verhalten sich die *Trinitrophenylsäure* und die *Chrysamminsäure*, doch bedarf die hierbei stattfindende, jedenfalls verwickeltere Zersetzung noch einer genaueren Untersuchung.

XXIV.

Beiträge zur Kenntniss des Piperidins.

Von

Theodor Wertheim.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. u. Febr. 1863.)

I.

Unterwirft man den alkoholischen Auszug des Pfeffersamens der Destillation unter Zusatz eines Ueberschusses von Aetzkali, so wird das Piperin, unter Bildung einer entsprechenden Menge von Piperidin zersetzt und man erhält, indem man den Weingeist abdestillirt und hierauf die Destillation unter Zusatz von Wasser noch einige Zeit fortsetzt, ein fast farbloses stark alkalisch reagirendes Destillat, wel-

ches neben dem entstandenen Piperidin und viel Ammoniak nur noch eine kleine Menge von ätherischem Pfefferöl enthält. — Sättigt man die überdestillirte Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure und dampft sie im Wasserbade zur Trockne ein, so bleibt eine nur wenig gefärbte Salzmasse zurück, aus welcher absoluter Weingeist das Piperidinsalz aufnimmt, während er das Ammoniaksalz grösstentheils ungelöst zurücklässt. — Die weingeistige Lösung des Piperidinsalzes wird im Wasserbade eingedampft. Der trockene Salzrückstand erscheint nun von adhärirendem Pfefferöl gelb bis braungelb gefärbt. Man befreit ihn von dem grössten Theile dieser Verunreinigung, indem man ihn in möglichst wenig Wasser auflöst und die concentrirte wässerige Lösung auf ein mit Wasser benetztes Filtrum bringt. — Der kleine Rückhalt an Pfefferöl, der in die filtrirte Flüssigkeit folgt, wird dadurch beseitigt, dass man die Lösung unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers im Wasserbade erwärmt und schliesslich zur Trockne bringt. Sobald der Geruch nach Pfefferöl verschwunden ist, wird das Piperidinsalz neuerdings in Wasser gelöst, die Basis durch Zusatz von Aetzkali abgeschieden und die von der alkalischen Flüssigkeit abgehobene ölartige Schichte der Rectification unterworfen.

28 Kilogrm. schwarzer und weisser Pfeffersamen, zu gleichen Theilen gemischt gaben, auf die angeführte Weise behandelt, 350 Grm. reines Piperidin.

Die Vermuthung, dass das Piperidin sich gegen salpetrige Säure ähnlich wie das Coniin verhalten werde (dies. Journ. LXXXVI, 265) bestätigte sich trotz der grössten äusseren Aehnlichkeit im Verlaufe der Reaction nicht. — Der Körper, welcher durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin gebildet wird, steht vielmehr in einer einfacheren und ursprünglicheren Beziehung zum Piperidin als das Azoconydrin zum Coniin.

Das Kölbchen, welches zur Aufnahme des Piperidins bestimmt ist, wird zwischen zwei leere Kölbchen von derselben Grösse eingeschaltet.

Das innere Kölbchen dient zur Aufnahme der Flüssigkeit *im Falle des Zurücksteigens*, das äussere zu ihrer Auf-

nahme im Falle des Ueberschäumens. Diese Vorsicht erscheint bei dem energischen Charakter der Reaction dringend angezeigt. Eben desshalb leitet man auch die Entwicklung der salpetrigen Säure besonders im Anfange ziemlich langsam und lässt ferner die Entwicklungsröhre nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern einige Linien über der Oberfläche derselben münden. — Nimmt dann auch in dem Maasse als sich die Flüssigkeit dem Sättigungspunkte nähert, das Volum derselben zu, so dass das Niveau derselben endlich über die Mündung der Gasentwicklungsröhre emporsteigt, so ist doch dann bereits das stürmischste Stadium der Reaction vorüber und eine allzu starke Erwärmung kaum mehr zu besorgen. — Um diese jedoch unter allen Umständen mit Sicherheit zu verhüten, hält man während der ganzen Dauer der Operation kaltes Wasser zur Abkühlung des mittleren und äusseren Kölbchens bereit. Während der Sättigung des Piperidins mit salpetriger Säure treten allmählich dieselben Farbenveränderungen der Flüssigkeit ein, die ich auch bei der gleichen Behandlung des Coniins bemerkt hatte und sobald die vollständige Sättigung erreicht ist, hat sie ebenfalls eine dunkelsmaragdgrüne Farbe angenommen. Entfernt man alsdann den Ueberschuss mechanisch absorbirter salpetriger Säure, indem man mehrere Stunden hindurch und schliesslich bei 30—40° C. einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet, so bleibt zuletzt eine hell weingelbe Flüssigkeit von ölartiger Consistenz und stechend saurem aber zugleich aromatischem Geruche zurück. 30 Grm. angewendetes Piperidin hinterliessen bei einem solchen Versuche etwas mehr als 51 Grm. dieser Flüssigkeit.

Die weitere Behandlung derselben zum Zwecke der Reindarstellung ihres Hauptbestandtheiles wurde bei verschiedenen Proben in etwas verschiedener Weise ausgeführt.

a) Die stark saure Flüssigkeit wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt, und hierauf unter sorgfältiger Abkühlung tropfenweise concentrirte Kalilauge bis zur Sättigung hinzugefügt; hierbei schied sich ein aromatisch riechender, ölartiger Körper von dunkel gelbrother Farbe in *grosser Menge* aus. Die auf der concentrirten Kalilösung

schwimmende Oelschichte wurde nun mittelst der Pipette abgehoben, mit ihrem doppelten Volum sehr verdünnter Salzsäure anhaltend geschüttelt und nachdem sie sich unter der sauren Flüssigkeit wieder klar abgesetzt hatte, für sich gesammelt und über basischem Chlorcalcium getrocknet. Der vollständig getrocknete Körper wurde nun unterhalb seines Siedpunktes bei 160—180° C. im Oelbade destillirt und das blassgelb gefärbte Destillat, da es eine sehr geringe alkalische Reaction zeigte, mit einer kleinen Quantität Wasser, zu dem ein Tropfen concentrirter Salzsäure gesetzt worden war, anhaltend geschüttelt und schliesslich neuerdings über Chlorcalcium getrocknet. Die weiter unten mit 1 und 2 bezeichneten Analysen wurden mit Substanz von dieser Bereitung ausgeführt.

b) Bei einer zweiten Partie wurde, nachdem das von der Aetzkalilösung abgehobene ölartige Product unter Zusatz von sehr wenig Wasser anhaltend mit glasiger Phosphorsäure geschüttelt worden war, die Rectification im Wasserstoffstrome bei 150 bis 170° C. vorgenommen. Die unter 3 angeführte Analyse wurde mit Substanz von dieser Bereitung ausgeführt. Ein Theil des so dargestellten Productes wurde aber durch anhaltendes Schütteln mit einer hinreichenden Menge Wasser in wässerige Lösung übergeführt und aus derselben neuerdings durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Das von der concentrirten Kochsalzlösung abgehobene Oel wurde sodann abermals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse 4 wurde mit Substanz von dieser Bereitung vorgenommen.

c) Eine dritte Partie endlich wurde wie die erste behandelt, nur dass die von der Kalilösung abgehobene ölartige Flüssigkeit sogleich mit glasiger Phosphorsäure geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium im Kohlensäurestrom bei 160° C. rectificirt wurde. Die Analyse 5 wurde mit Substanz von dieser letzten Bereitung ausgeführt.

Das reine Product besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist blassweingelb *gefärbt* und riecht nicht unangenehm *aromatisch; der Geruch* hat eine unverkennbare Aehn-

lichkeit mit dem des Azoconydrins. Sein Geschmack ist brennend gewürzhaft und hintennach ein wenig bitter; es zeigt weder eine saure, noch eine alkalische Reaction; es ist in Wasser ziemlich löslich, beträchtlich löslicher in verdünnten Säuren, äusserst leicht löslich in concentrirter Salzsäure, so wie in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; aus seinen Lösungen in concentrirten Mineralsäuren wird es, wenn möglichst wenig Säure zur Auflösung angewendet wurde, durch Zusatz von Wasser wieder grösstentheils ausgeschieden; eben so scheidet es Kochsalz aus der wässerigen Lösung ab. Dass es aus seinen sauren Lösungen durch Zusatz von Aetzkali abgeschieden wird, geht schon aus der Bereitungsweise hervor. Das specifische Gewicht wurde bei 15,5° C. = 1,0659 gefunden. Erhitzt man den Körper in einem Oelbade auf 160 bis 180° C., so verflüchtigt er sich ziemlich rasch, ohne sich dabei zu verändern. Steigert man die Temperatur auf 200°, so wird bei unveränderter Färbung des Destillates die Flüssigkeit in der Retorte weit dunkler; doch geht der ölartige Körper auch bei dieser Temperatur beinahe bis auf den letzten Tropfen unzersetzt über. Bei 240° beginnt die Flüssigkeit zu kochen, wird aber dabei tief braunroth, nimmt einen veränderten Geruch und eine merklich alkalische Reaction an; die hierbei stattfindende Zersetzung geht jedoch offenbar nur sehr allmählich vor sich; denn selbst nach längerem Kochen genügt ein verhältnissmässig sehr geringer Zusatz von Salzsäure, um die alkalische Reaction und mit ihr zugleich den veränderten Geruch wieder völlig zu beseitigen.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.	4.	5.	
C	52,64	52,55	52,17	52,42	52,03	52,63
H	9,04	8,96	9,11	9,01	8,77	8,77
N	—	—	—	24,51	—	24,56
O	—	—	—	14,06	—	14,04
	—	—	—	100,00	—	100,00

Die Berechnung ergiebt als einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel $C_5H_{10}N_2O$, welche durch die Bestimmung der Dampfdichte *controlirt* und bestätigt wurde, wobei ich dasselbe Verfah-

ren anwendete wie bei Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins.

Die Dampfdichte der untersuchten Substanz ergab sich = 4,04. Nimmt man aber im Aequivalent des Körpers 4 Vol. an, so führt das erhaltene Resultat für denselben zu der weiter oben aufgestellten Formel; denn die hiernach berechnete Dampfdichte ist = 3,94*).

Vergleicht man nun die Formel $C_5H_{10}N_2O$ mit der Formel des Piperidins $C_5H_{11}N$, so ergiebt sich nachstehendes höchst einfaches Schema seiner Entstehung:

$$2(C_5H_{11}N)+N_2O_3=2(C_5H_{10}N_2O)+H_2O.$$

Die Bildung der Salpetersäure, die bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin gleichfalls in reichlicher Menge entsteht, erklärt sich als secundäre Reaction zwischen dem entstandenen Wasser und der damit in Berührung kommenden salpetrigen Säure. — Man kann aber auch die Reaction mittelst eines einzigen Schemas veranschaulichen,

$$C_5H_{11}N+2(N_2O_3)=C_5H_{10}N_2O+NO_3.H+2(NO).$$

Das zuerst gegebene Schema zeigt eine Beziehung zwischen den beiden Körpern, die durch entscheidende Thatsachen bestätigt wird. — Man braucht sich nämlich nur das Eine Aequivalent vertretbaren Wasserstoffes, welches das Piperidinmolekül noch enthält, durch NO vertreten zu denken, um die Formel des neuen Körpers zu erhalten.

In der That kann man in der unmittelbarsten Weise das Molekül NO dieses Körpers wieder durch H ersetzen und so aus demselben Piperidin regeneriren.

---

*) In der weiter oben citirten Abhandlung über das Coniin wurde die theoretische Dampfdichte des Conylens = 3,56 angegeben; allein bei der Aufstellung dieser Zahl ist ein Rechnungsfehler unterlaufen; denn die theoretische Dampfdichte des Conylens ist = 3,80.

Vergleicht man nach dieser Berichtigung die gefundenen Dampfdichten des Conylens, des Azoconydrins und der in Rede stehenden Substanz mit den berechneten, so stellt sich überall eine sehr präcise Uebereinstimmung heraus.

Grösserer Sicherheit wegen wird der Verf. den bis jetzt von ihm benutzten Glasballon durch ein Eisenblechgefäss von geeigneter Form ersetzen.

1. Löst man den neuen Körper in mässig verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und wirft in diese Mischung granulirtes Zink, so erhitzt sich die Flüssigkeit, ohne dass eine Wasserstoffentwicklung stattfände. Dabei verschwindet allmählich die saure Reaction des Gemisches bis auf einen sehr geringen Rückhalt. Bringt man nun neuerdings verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wiederholt sich der ganze Vorgang, und es tritt nicht eher Wasserstoffentwickelung ein, bis der aromatische Geruch der Mischung fast vollständig verschwunden ist.

Die von dem ungelöst gebliebenen Zink abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine reichliche Menge Zink aufgelöst. Uebersättigt man sie mit Aetzkali, so scheidet sich auf der Oberfläche der alkalischen Lösung ölartiges Piperidin aus; versetzt man die vom ungelösten Zink abfiltrirte stark saure Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid, so fällt ein krystallinischer Niederschlag zu Boden, der sich als Platinsalmiak erwies.

Um das Piperidinplatinsalz aus der sauren wässerigen Lösung zu gewinnen, wurde dieselbe bei gelinder Wärme auf ein geringes Volum verdunstet, von der kleinen Menge nachträglich ausgeschiedenen Platinsalmiaks abermals abfiltrirt, hierauf durch Zusatz von Aetzkali im Ueberschusse unter sorgfältiger Abkühlung zersetzt, endlich mit ihrem mehrfachen Volum Aether übergossen und anhaltend geschüttelt. Die klar abgeschiedene ätherische Schichte wurde abgehoben und der Destillation unterworfen. Das übergegangene ätherische Destillat, besonders die später übergegangenen Partien desselben zeigten eine stark alkalische Reaction und die geringe Menge rückständiger Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Aethers im Retörtchen enthalten war, bot den charakteristischen Geruch des Piperidins im höchsten Grade dar. Die Destillation wurde nunmehr im Wasserbade bei 100° C. fortgesetzt, so lange etwas überging und das Destillat so genau als möglich mit Salzsäure gesättigt; die neutrale Flüssigkeit wurde alsdann, um eine kleine Quantität unzersetzt gebliebener aromatischer Substanz zu entfernen, unter mehrmaligem Zusatz von Wasser *im Wasserbade* zur Trockne gebracht, der trockene

Salzrückstand in einem grossen Ueberschusse von Weingeist und Aether gelöst und mittelst weingeistiger Lösung von Platinchlorid gefällt. Hierdurch wurde ein goldgelber aus haarförmig verfilzten Krystallnädelchen bestehender Niederschlag in bedeutender Menge erhalten, der mit Weingeist und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet nachstehendes Verhalten darbot.

Eine sehr kleine Quantität desselben zersetzte sich beim Glühen auf dem Platinbleche unter starkem Aufblähen und entsprechender Verkohlung; hierbei verbreitete sich der charakteristische Geruch der Zersetzungsproducte des Piperidinplatinchlorides. Die Analyse ergab 33,61 p.C. Platin, während die Rechnung für Piperidinplatinchlorid 33,96 p.C. fordert.

Es ist somit das untersuchte Platindoppelsalz Piperidinplatinchlorid und die Einwirkung des im Entstehungszustande befindlichen Wasserstoffes auf das Molekül $C_5H_{10}N_2O$ besteht darin, dass derselbe an die Stelle von NO tritt und letzteres in Ammoniak überführt:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\NO\end{matrix}\right\}N + 6H = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N + H_3N + H_2O.$$

Demgemäss muss die aromatische Substanz, die durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin erhalten wird, als Piperidin betrachtet werden, in welchem das eine Aequivalent vertretbaren Wasserstoffes durch das 1atomige Radical der salpetrigen Säure NO ersetzt worden ist und sie erhält hiernach den Namen *Stickoxydpiperidin*, oder, wenn man für dieses Radical die von Weltzien vorgeschlagene Bezeichnung Nitroxyl gebrauchen will, den Namen *Nitroxylpiperidin*.

2. Lässt man Chlorwasserstoffgas bei 100° C. auf Stickoxydpiperidin einwirken, so findet die Regeneration des Piperidins ebenfalls statt. Um den Verlauf dieser Reaction genauer zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

a) 12 Grm. Stickoxydpiperidin wurden in einem Kölbchen 12 Stunden hindurch mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Hierbei erstarrte die Flüssigkeit nach einiger Zeit unter *Erwärmung zu einem farblosen* Krystallbrei, der nach länger

fortgesetzter Einwirkung des Chlorwasserstoffgases sich wieder vollständig verflüssigte. Als aber unter fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Kölbchen im Wasserbade auf 100° C. erwärmt wurde, entwickelte sich gelbgefärbtes Gas in reichlicher Menge, während der flüssige Inhalt des Kölbchens neuerdings zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese Krystallmasse wurde hierauf in Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und der schwach gelb gefärbte trockne Salzrückstand so lange mit wasserfreiem Aether, worin er nur wenig löslich ist, gewaschen, als der ablaufende Aether noch eine gelbliche Färbung zeigte. Auf diese Weise wurde eine vollkommen farblose Krystallmasse erhalten, die, unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, bei der Elementaranalyse folgende Resultate gab:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
C	49,69	—	49,38
H	10,08	—	9,88
N	11,02	—	11,52
Cl	29,21	28,92	29,22
	100,00		100,00

Die Berechnung repräsentirt die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Piperidins.

Das oben erwähnte gelbe Gas erwies sich als chlorsalpetrige Säure. Dasselbe entsteht nach folgendem Schema für die ganze Zersetzung des Stickoxydpiperidins durch Chlorwasserstoff.

$$C_5H_{10}N_2O + 2.HCl = C_5H_{11}.N.HCl + NOCl.$$

Das Stickoxydpiperidin besitzt noch sehr schwache basische Eigenschaften.

1. Leitet man Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur über eine dünn ausgebreitete Schichte von Stickoxydpiperidin, so findet unter Erwärmung eine reichliche Absorption derselben Statt und nach längerem Darüberleiten erstarrt die Mischung zu einer vollkommen farblosen strahlig krystallinischen Masse.

Setzt man nach diesem Zeitpunkte das Einleiten des Salzsäuregases noch andauernd fort, so beobachtet man eine zunehmende Schmelzung der erwähnten Krystallisation und schliesslich wird die ganze Masse wieder zu einer sy-

rupdicken Flüssigkeit. Sowohl die Krystallisation wie die Schmelzung deuten hiebei das Zustandekommen von fixen Verbindungen des Stickoxydpiperidins mit der Salzsäure an; nur sind diese Verbindungen so locker, dass sie schon durch blossen Wasserzusatz unter Abscheidung von ölartigem Stickoxydpiperidin vollständig zersetzt werden.

In 100 Gewichtstheilen der salzsauren Verbindung finden sich 39,09 p.C. HCl. — Die Formel $C_5H_{10}N_2O, 2.HCl$ fordert aber 39,04 p.C. — Man kann somit kaum zweifeln, dass man es hier in der That mit einer wenngleich sehr losen Verbindung von dieser Zusammensetzungsweise zu thun habe. Was die Krystalle betrifft, die im ersten Stadium der Absorption gebildet werden, so entspricht ihre Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $C_5H_{10}NH_2O.Cl$ Der Versuch der Darstellung eines Platindoppelsalzes hatte keinen Erfolg.

Der Verf. gedenkt das Stickoxydpiperidin zunächst der Einwirkung kräftiger Reductionsmittel zu unterwerfen.

XXV.

Ueber das Pikrotoxin.

Von

Dr. **Ludwig Barth.**

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juni, Juli 1863.)

Die bisherigen Untersuchungen des Pikrotoxins lassen über seine Natur noch keine bestimmte Ansicht zu. Gleichwohl scheint es schon wegen seiner giftigen Eigenschaften, die bei stickstofffreien Substanzen so selten sind (das *Antiarin* Mulder's ist neben dem Pikrotoxin ziemlich der einzige bekannte Körper dieser Art), einiges Interesse zu bieten.

Zu den bekannten Eigenschaften des Pikrotoxins ist wenig hinzuzufügen; es löst sich u. A. auch in fetten Oelen, wenn man damit erwärmt. Die alkalische Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Bei einem Procentgehalte der Lösung von 16,3 und einer Länge der eingeschalteten Röhre von 128 Millim. betrug die beobachtete Ablenkung 8° für die Uebergangsfarbe. Daraus berechnet sich für die reine Substanz von 1 Millim. Dicke ein Drehungsvermögen von 0,3827°. Bouchardat und Boudet hatten dasselbe früher zu 0,281° gefunden.

Die Analysen bestätigten die Resultate von Regnault, Pelletier und Couerbe und Oppermann.

Neben dem Pikrotoxin findet sich in den Kokkelskörnern eine kleine Menge eines zweiten Körpers, der zum Unterschiede vom Pikrotoxin, welches keinerlei salzartige Verbindungen eingeht, eine schwache Säure ist. Er ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich aber in verdünnter Sodalösung. Aus dieser Lösung fällen ihn Säuren krystallinisch wieder aus. Er bildet ein farbloses, aus kleinen Schüppchen bestehendes Pulver. Unter dem Mikroskop erscheint er in kleinen prismatischen Nadeln. Er ist stickstofffrei.

Möglicher Weise ist es der von Boullay als Menispermsäure bezeichnete Körper.

Die Analyse gab

	I.	II.
C	53,85	53,95
H	6,27	—

Diese Zahlen lassen die empirische Formel $C_9H_{12}O_5$ zu, welche 54,0 p.C. Kohlenstoff und 6,0 p.C. Wasserstoff verlangt.

Von einer geringen Verunreinigung des Pikrotoxins mit diesem Körper mögen die Differenzen in den Analysen

C	58,69	60,29
H	5,51	6,35

herrühren, und da die übrigen noch zu beschreibenden Producte aus dem Pikrotoxin sich am nächsten einer Formel anpassen, die sich aus den höchsten gefundenen Kohlenstoffgehalten ableitet, so glaubt der Verf., dass diese der

Ausdruck der Zusammensetzung des reinen Pikrotoxins sei. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{12}H_{14}O_5$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	60,50	60,09	60,25
H	5,88	6,03	6,28

Es ist nicht möglich, diese Formel durch Verbindungen zu controliren. Alkalien lösen zwar das Pikrotoxin mit grosser Leichtigkeit und gelber Farbe, aber weder sie noch Kalk und Baryt geben krystallisirbare Verbindungen.

Kocht man die alkalischen Flüssigkeiten, so erleidet das Pikrotoxin eine Veränderung, in Folge deren nur der kleinste Theil wieder unverändert aus der Verbindung abscheidbar ist. — Einen ähnlichen Erfolg hat das Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure. Sättigt man eine solche Flüssigkeit, die einige Stunden im Kochen erhalten war, mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein Filtrat, welches Baryt gelöst enthält. Dasselbe giebt beim Eindampfen einen schwach gefärbten Syrup, der ohne Spur von Krystallisation eintrocknet. Diese Barytverbindung entspricht einer, wie es scheint, durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Pikrotoxin entstandenen Substanz, die übrigens ebensowenig krystallisirbar ist. Die Barytverbindung ist auch in Alkohol löslich. Aus dieser Lösung wurde sie durch Verdunsten im Wasserbade als glänzender Firniss erhalten, und gab, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen:

	$C_{12}H_{10}BaO_8$.	Gefunden.
C	40,0	40,5
H	5,3	5,2
Ba	19,1	18,7

Eine zweite Barytverbindung, nach fast dreissigstündigem Kochen des Pikrotoxins mit verdünnter Schwefelsäure, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, erhalten, gab Zahlen, die annähernd auf die wasserärmere Formel $C_{12}H_{17}BaO_7$ stimmten.

Die aus beiden vorsichtig mit Schwefelsäure abgeschiedene Substanz, eine gummiartige, lichtgelbe, beim Zerreiben ein *weisses Pulver gebende*, im Wasser und Alkohol leicht

lösliche Masse, von schwach saurer Reaction, und säuerlichem, hinterher etwas bitterem Geschmack, gab, bei 130° getrocknet die Formel $C_{12}H_{16}O_6$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	56,25	56,11
H	6,25	6,22

Hieraus ergeben sich die Verhältnisse dieser Substanzen zum Pikrotoxin:

$C_{12}H_{14}O_5$ Pikrotoxin,
$C_{12}H_{14}O_5 + H_2O$ neuer Körper,
$C_{12}H_{13}BaO_5 + 2.H_2O$ } die beiden Barytverbindungen.
$C_{12}H_{13}BaO_5 + 3.H_2O$ }

Aus der Einwirkung des Broms auf das Pikrotoxin geht ein Substitutionsproduct hervor, für welches die Formel $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ gefunden wurde.

Zur Darstellung wurde geriebenes Pikrotoxin direct mit überschüssigem Brom zusammengebracht, bis die Bromwasserstoffbildung aufgehört hatte. Die auf dem Wasserbade erwärmte Masse wurde nach dem Verjagen alles Flüchtigen in Alkohol aufgenommen. Sie löst sich darin sehr leicht, die Lösungen krystallisiren nur allmählich, und liefern krümliche und weiche Krystallaggregate. Häufig trocknen sie ganz unkrystallinisch ein, und erst durch wiederholtes Auflösen und freiwilliges Verdunsten gelingt es, wenigstens theilweise die Krystallisation herbeizuführen. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung mit Wasser, so fällt die Substanz farblos, flockig, amorph, und stellt, nachdem sie lufttrocken zerrieben ist, ein weisses, zartes äusserst elektrisches Pulver dar. Auf diese Weise dargestellt, unterscheidet sie sich in ihrer Zusammensetzung nicht von der krystallisirten. Sie fängt schon bei 100° an sich zu zersetzen, und wird gelb. Zur Analyse wurde sie 8 Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde gefunden:

	$C_{12}H_{12}Br_2O_5$.	Gefunden.
C	36,36	35,99
H	3,03	3,31
Br	40,40	40,72

Ein bei 100° getrocknetes gelbes, nicht mehr elektrisches Präparat lieferte 35,1 C und 2,7 H.

Nitropikrotoxin. Verfährt man zur Darstellung eines nitrirten Pikrotoxins so, wie bei der Bereitung des Nitromannits, so löst sich das Pikrotoxin zunächst in dem Säuregemische auf, und Wasser fällt dann das nitrirte Product als weisse flockige Masse. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in kleinen Nadeln. Er ist nicht explosiv, zersetzt sich aber leicht, theilweise schon bei 100°, und auch beim Kochen seiner Lösungen. Auch scheint bei der Bereitung selbst ein grosser Theil des angewandten Pikrotoxins weiter verändert zu werden, denn die Ausbeute entspricht durchaus nicht der verwendeten Menge.

Die Substanz, lufttrocken analysirt, führt zu der Formel $C_{12}H_{13}NO_2O_5$, welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	50,8	50,1
H	4,6	5,1
N	4,9	5,0

Ich habe eine Spaltung des Pikrotoxins durch Behandlung mit verschiedenen Säuren sowohl, als mit Lösungen von Alkalien, selbst durch Schmelzen mit denselben, herbeizuführen gesucht, habe aber, ausser solchen amorphen Producten, wie eines z. B. auch aus der Behandlung mit Schwefelsäure hervorging, keine Spur eines zweiten neuen Körpers auffinden können.

Die meisten Eigenschaften und Verhältnisse des Pikrotoxins führen vielmehr zu der Vermuthung, es stehe als solches den zuckerartigen Körpern selbst am nächsten. Man weiss, dass es den Zuckern ähnlich Kupferoxyd aus alkalischen Lösungen reducirt. Es nimmt, wie oben gezeigt ist, mit schwachen Säuren behandelt Wasser auf. Auch dieses durch Wasserstoffaufnahme entstandene Product reducirt Kupferoxyd. Es liefert mit Salpetersäure oxydirt vornehmlich Oxalsäure. Es ist indifferent wie die Zuckerarten und lässt sich nitriren wie diese. Bei der trockenen Destillation schmilzt es, und liefert dann unter Braunwerden und Blähen *ein Destillat, welches* aus einem wässerigsauren, und

einem dickflüssig öligen, brenzlich aromatisch riechenden, bitter, brennend und unangenehm schmeckenden Theil besteht. Die grösste Menge bleibt als kohliger Rückstand in der Retorte.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Theil Pikrotoxin mit 3 Theilen Aetzkalk, so erhält man neben Wasser eine kleine Menge eines, wie Metaceton riechenden, braunen, etwas dünnflüssigeren Oeles.

Kurz, man findet unter allen Körpern für das Pikrotoxin am meisten Vergleichungspunkte bei den Zuckerarten, wenn man den Begriff derselben etwas weiter fasst.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich auch die Reductionsfähigkeit desselben für Kupferoxyd festgestellt und versucht, ob es vielleicht durch Jodwasserstoff reducirbar sei.

Im Mittel von 5 Versuchen wurden zur Reduction von 10 C.C. Fehling'scher Kupferoxydlösung welche 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, 47 C.C. einer Pikrotoxinlösung verbraucht, welche 0,2535 Grm. davon enthielten. Hieraus ergiebt sich, dass zur Reduction derselben Menge Kupferoxyd etwa 5mal mehr Pikrotoxin erfordert werden als Traubenzucker.

Um die Einwirkung des Jodwasserstoffes kennen zu lernen, wurden 5 Grm. mit dem fünfzehnfachen Gewichte concentrirter rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas Phosphor, in einen dickwandigen Kolben eingeschmolzen, und eine Stunde lang bei 136° erhalten. Der braune Inhalt wurde dann aus einer Retorte mit Wasser destillirt. Das Destillat enthielt nur Spuren eines geruchlosen öligen Körpers, der etwas grössere Theil desselben war in Folge seiner geringen Flüchtigkeit und dickflüssigen Beschaffenheit in der Retorte zurückgeblieben. Er bestand nach dem Abkühlen der Flüssigkeit und von dieser getrennt, aus einer braunen zähen Masse, die nicht ohne Zersetzung destillirbar war. Sie löste sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und zeigte, als sie mit Kali zusammengebracht wurde, eine grüne Farbenerscheinung.

Diese verschwand beim Kochen und auf Zusatz von Salzsäure, und letztere fällte dann wieder eine weiche harzige Masse. Von einer Reinigung zur Analyse musste ich ihrer kleinen Menge wegen abstehen. Der Versuch müsste mit grösseren Quantitäten von Pikrotoxin wiederholt werden.

Endlich versuchte ich, ob durch Bromiren und Behandeln der bromirten Substanz mit Silberoxyd eine Säure darstellbar sei, etwa wie aus dem Milchzucker*). Ich fand, indem ich das dort befolgte Verfahren einhielt, dass sich allerdings kleine Mengen einer Säure bilden. Der grösste Theil des Pikrotoxins jedoch entzieht sich, selbst bei Anwendung grosser Mengen Brom der Zersetzung und krystallisirt aus der Flüssigkeit wieder heraus.

Die Säure ist amorph, leicht löslich in Wasser, von saurem und bitterem Geschmacke, fällbar durch basische Bleizuckerlösung, und kann aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Sie giebt ein krystallisirbares Kalksalz.

XXVI.

Ueber die blauen Farbstoffe, welche sich aus den Aminbasen des Cinchonins ableiten.

Die von Gr. Williams ausgesprochene Verheissung (s. dies. Journ. LXXXIII, 189) ist schon in Erfüllung gegangen und A. W. Hofmann hat aus der Fabrik des Herrn Menier in Paris die ersten Erzeugnisse der neuen Farbeindustrie zur Untersuchung erhalten. (Phil. Mag. XXVI. No. 174. p. 230). Der neue blaue Farbstoff führt im Handel den Namen *Cyanin*.

---

*) Vergl Annalen d. Ch. u. Pharm. CXXII, 96.

Da Williams den blauen Farbstoff durch Einwirkung des Jodamyls auf die Destillationsproducte des Cinchonins erhielt und unter diesen Chinolin und Lepidin die hauptsächlichsten sind, so lag es nahe den Gehalt der Bestandtheile des Steinkohlenöls von höherem Siedepunkte, in denen ebenfalls Chinolin und Lepidin sich befinden, zur Darstellung des neuen Farbstoffs im Grossen zu benutzen. Obwohl Hofmann die Methode der Darstellung des Cyanins nicht anführt, so führt die Vermuthung doch darauf hin.

Das Cyanin bildet gut bestimmbare Prismen von schön grüngoldigem Metallglanz und unterscheidet sich dadurch vom Rosanilin, mit dem es sonst viel Aehnlichkeit hat. Die Krystalle sind schwerlöslich in Wasser, unlöslich in absolutem Aether und leicht löslich in Alkohol. Ihre Lösung hat eine prächtig blaue Farbe mit kupferfarbiger Iridescenz auf der Oberfläche. Säuren zerstören die Farbe. Ammoniak fällt den blauen Farbstoff im fein vertheilten Zustand völlig aus.

Die Krystalle erwiesen sich als das Jodid einer eigenthümlichen Base, in welcher das Jod ziemlich fest gebunden ist. Sie haben die Zusammensetzung $C_{60}H_{39}N_2J$, und tauschen ihr Jod gegen andere Halogene aus. Die Chlorverbindung liefert ein schönes Platinsalz in rhombischen Tafeln.

Bei der Analyse ergaben sich jedoch stets kleine Differenzen, welche auf die Beimischung eines Stoffes von geringerem Kohlen- und Wasserstoffgehalt schliessen liessen und die weiteren Untersuchungen haben erwiesen, dass diese Beimischung $C_{56}H_{35}N_2J$ war. Wenn man nämlich das Chlorid einer partiellen Fällung successiv mit Platinchlorid unterwarf, die Platinsalze mit Schwefelwasserstoff zersetzte und das Filtrat wieder fractionirt fällte, so erhielt man in dem weniger leicht löslichen Platindoppelsalz die Verbindung mit C_{56} und in dem leichter löslichen die mit C_{60}. Die Beimengung an ersterem betrug indess so wenig, dass die Analyse des ganzen Iodids dadurch nicht wesentlich verdunkelt worden war.

Die Entstehung beider Basen nun findet leicht ihre Erklärung in der Umwandlung des Lepidins und Chinolins. Das Lepidin $C_{20}H_9N$ giebt mit Jodamyl sofort das Amyllepidin-Jodid und eben so ist es mit dem Chinolin $C_{18}H_7N$. Die Gleichung ist:

$$C_{20}H_9N + C_{10}H_{11}J = C_{30}H_{20}NJ.$$
$$C_{18}H_9N + C_{10}H_{11}J = C_{28}H_{20}NJ.$$

Die neuen Basen aber, welche bei der Behandlung der vorerwähnten Jodide mit Kali sich bilden, gehören zur Classe der auch schon sonst vom Verf. bei Anilinderivaten beobachteten „accumulirten" Ammoniumbasen, in denen zwei Moleküle zu einem neuen höherer Ordnung zusammentreten, also:

$$2.C_{30}H_{20}NJ + \dot{K}\dot{H} = C_{60}H_{39}N_2J + KJ + 2\dot{H}.$$
$$2.C_{28}H_{20}NJ + \dot{K}\dot{H} = C_{56}H_{29}N_2J + KJ + 2\dot{H}.$$

Durch Analysen weiterer Zersetzungsproducte bestätigte sich diese Annahme vollständig.

Die grünen Krystalle des Jodids lösen sich leicht in kochender verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffsäure farblos auf und liefern gut krystallisirbare Verbindungen, die neben Jod auch Chlor und Brom enthalten.

Zersetzt man das Jodid in alkoholischer Lösung mit Silberchlorid, so krystallisirt aus der blauen Lösung das Chlorür in grünmetallischglänzenden Prismen $C_{60}H_{39}N_2Cl$, die in Salzsäure gelöst und im Vacuo verdampft lange strohgelbe höchst deliquescirende Nadeln geben, deren Platinsalz aus $C_{60}H_{40}N_2Cl_2 + 2Pt$ besteht, also die salzsaure Verbindung aus $C_{60}H_{39}N_2Cl + HCl$. Das kaum krystallinische gelbe Goldsalz besteht aus $C_{60}H_{39}N_2Cl_2 + 2.AuCl_3$.

Das einsäurige Bromid bildet leicht krystallisirbare metallglänzende Prismen, das zweisäurige Nitrat ein krystallinisches Netzwerk und das saure Sulfat gut ausgebildete rhombische farblose Tafeln, die durch Alkohol nicht zersetzt werden und sehr löslich in Wasser sind.

Den wichtigsten Aufschluss über die Zusammensetzung giebt die trockne Destillation des Jodids, welche ganz analog der des Teträthylammoniumjodids verläuft (s. d. Journ.

LXXXVI, 181). Die grünen Krystalle schmelzen schnell zu einer blauen Flüssigkeit, die bei weiterer Hitze in der Vorlage Lepidin und Jodamyl und in einer stark abgekühlten Röhre Amylen liefert, in der Retorte bleibt bei vorsichtig geregelter Zersetzung nur wenig Kohle zurück. Die Zersetzung geschieht demnach so:

$$C_{60}H_{39}N_2J = 2.C_{20}H_9N + C_{10}H_{11}J + C_{10}H_{10}.$$

Gleichzeitig konnte auch hier die Anwesenheit von ein wenig Chinolin festgestellt werden, denn als der Inhalt der Vorlage (in Salzsäure aufgefangen) vom Jodamyl getrennt und mit Kali destillirt wurde, bestand zufolge der Analyse seines Platinsalzes der erste übergehende Antheil hauptsächlich aus Chinolin.

Die Molekularconstitution dieser sogen. accumulirten Basen kann erst später festgesetzt werden, wenn mehr Thatsachen darüber bekannt sind.

Die mittelst Silberoxyds aus dem grünen Jodid abgeschiedene Base setzt sich aus alkoholischer Lösung als eine undeutlich krystallinische dunkelblaue Masse ab, leicht in Weingeist, mässig in Wasser, weniger in Aether löslich. Unterwirft man sie der Destillation, so geht eine ölige Base über, welche merkwürdiger Weise nicht Lepidin ist.

Die directe Einwirkung des Jodamyls und Jodmethyls auf reines Chinolin und Lepidin bestätigten die oben in Formeln ausgesprochene Ansicht des Verf. über den Vorgang bei der Bildung des Cyanins. Er hat den Process nicht weiter ins Einzelne verfolgt, auch nicht die Bildung des dabei reichlich entstehenden rothen Farbstoffs, da der Entdecker (Williams) eine genügende Beschreibung dieser Phänomene gegeben hat.

XXVII.

Ueber die Bildung von Phenylsäure und Benzoësäure aus Benzol.

Phenylchlorid, welches man durch Einwirkung von Chlor in statu nascendi auf Benzol erhält, ist nach A. H. Church (Journ. Chem. Soc. [2.] I, 77) in jeder Hinsicht mit der Substanz identisch, die man durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenylsäure erhält. Wird das Rohproduct der ersteren Reaction mit starker wässriger Kalilösung gewaschen und ein oder zwei Mal rectificirt, so gewinnt man leicht eine grosse Quantität von reinem Phenylchlorid, welches bei 136° C. siedet. Wird diese Flüssigkeit mit Natriumamalgam destillirt, so erhält man eine flüchtige Flüssigkeit. In dem Rückstand von dieser Reaction findet man ausser Phenyl, $C_{24}H_{10}$, welches bei 245° siedet und bei 70,5° schmilzt, Spuren von einer glänzend gelben krystallinischen Masse, die offenbar mit Chrysen identisch ist (n.$C_{12}H_4$) und vielleicht polymer mit Phenylen, dem ersten Kohlenwasserstoff dieser Reihe. Unter den flüchtigen Producten der Reaction findet man ausser einer grossen Quantität Benzol und Spuren anderer noch nicht hinreichend untersuchter Körper eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes, der bei oder nahezu bei 91° C. siedet und die empirische Formel $C_{12}H_4$ besitzt — eine Formel, welche eine Bestimmung der Dampfdichte des von Benzol möglichst befreiten Körpers zu bestätigen schien. Die unzulängliche Menge dieses Nebenproductes und die grosse Schwierigkeit, es ohne fast vollständigen Verlust zu reinigen, schlossen weitere und genauere Bestimmungen seiner Constitution und sonstigen Beziehungen aus. — Wenn man sich statt wässriger Kalilösung zur Reinigung des rohen gechlorten Benzols, welches hauptsächlich aus $C_{12}H_5Cl, HCl$ besteht, starker warmer alkoholischer Kalilösung bedient, so tritt eine energische Reaction ein nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5Cl + KHO_2 = KCl + C_{12}H_5HO_2.$$

Der so gebildete Körper $C_{12}H_5.HO_2$ ist gereinigt und getrocknet in jeder Beziehung identisch mit gewöhnlicher krystallinischer Carbol- oder Phenylsäure, er siedet bei 186—187° C., hat das nämliche specifische Gewicht 1,068 und dieselbe Löslichkeit in Wasser. Er wurde von der heissen alkoholischen Kalilösung durch Zusatz von Salzsäure getrennt. Nach fractionirter Destillation wurde der zwischen 185—190° übergehende Theil gesammelt, mit Natron verbunden und diese Verbindung durch Salzsäure wieder zersetzt. Die Phenylsäure wurde mittelst des Hebers abgezogen und mit einer zu ihrer völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt. Zu der filtrirten wässrigen Lösung wurde dann Kochsalz im Ueberschuss zugefügt; die so abgeschiedene Phenylsäure, über Chlorcalcium getrocknet, war vollkommen rein. Der Verf. ist überzeugt, dass Laurent und Gerhardt (1849) Phenylsäure erhielten, als sie das Rohproduct der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenylsäure mit starker Kalilösung kochten. Aber sie arbeiteten nicht mit reinem Phenylchlorid (denn sie konnten ihr Product nicht ohne Veränderung destilliren) und sie nahmen nicht Benzol als Ausgangspunkt ihrer Experimente wie der Verf.

Die aus Benzol gewonnene Phenylsäure verbindet sich leicht mit Schwefelsäure, um Phenylschwefelsäure zu bilden $C_{12}H_5HS_2O_8$. Mit kohlensaurer Baryterde gesättigt lieferte diese Säure das Barytsalz $C_{12}H_5BaS_2O_8$ bei 115° C. Wird diese Verbindung, vollkommen trocken, mit ihrem halben Gewicht Cyanbaryum gemischt und stark erhitzt, so liefert sie zusammen mit Benzol, Phenylsäure und andere Producte, untrügerische Spuren von Phenylcyanid oder Benzonitril. Eine hinreichende Quantität dieser letzteren Substanz wurde auf mehrere Arten behufs der Identification isolirt. Mit Kalilauge gekocht lieferte sie Ammoniak und benzoësaures Kali. Die so erhaltene Benzoësäure schmolz wie die gewöhnliche bei 119—120° C.; ein Gramm in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt lieferte gewöhnliches Benzoylchlorid, aus dem das Aldehyd dargestellt wurde; mit Aethylschwefelsäure erwärmt, lieferte es den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen

Benzoeäthers. Die Krystallform war identisch mit der der normalen Säure. Der Siedepunkt des Nitrils schien bei oder nahezu bei 190° C. zu liegen. Die Reaction, durch welche das Benzonitril gebildet wird, veranschaulicht folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Ba\end{matrix}\right\}S_2O_8 + BaC_2N = \left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}S_2O_8 + C_{12}H_5C_2N.$$

Indessen sind andere Umsetzungen bei dieser Reaction (zwischen phenylschwefelsaurem Baryt und Cyanbaryum) überwiegender.

XXVIII.
Ueber die Krystallform des gewässerten Brombaryums.

Von
G. Werther.

Gelegentlich einer Analyse des weissen Roheisens durch Brom zersetzte ich die Lösung der Bromide durch überschüssiges Barytwasser und erhielt nach üblicher Reinigung eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter Krystalle von wasserhaltigem Brombaryum, die schon beim ersten Anblick sich als dem monoklinischen System angehörig verriethen. Rammelsberg, von dem wir meines Wissens allein Notizen über die Krystalle des Brombaryums besitzen (Pogg. Ann. LV, 237), bezeichnet dieselben, $BaBr + 2\dot{H}$, als isomorph mit dem Chlorbaryum, also zweigliedrig (1 + 1 axig). Ich vermuthete daher, in den mir vorliegenden Krystallen einen anderen Wassergehalt und wurde darin bestärkt, als ich in einer Probe nahezu 12 p.C. Wasser fand. Indess bei weiterer genauerer Untersuchung stellte sich heraus, dass der Wasserverlust äusserst schwankte, und dass die lufttrocknen grossen glänzenden Krystalle eine beträchtliche Menge Mutterlauge einschlossen. Sie erschienen auch beim Zerreiben im Mörser feucht und das Pulver derselben verlor schon während des Wägens über $\frac{1}{2}$ p.C. Als ich daher vier *zerriebene Proben, aus* verschiedenen Krystallisationen

herstammend, zuvor über Schwefelsäure, oder auch nur an der Luft getrocknet analysirte, stellte sich ihr Wassergehalt constant 10,92—11 p.C. heraus. Diess ist aber der für die Formel $BaBr + 2\dot{H}$ theoretisch berechnete. Mein Assistent, Herr H. Zschiesche, hat mehrere Analysen mit nahezu demselben Resultat ausgeführt und überdiess das Brom und Baryum bestimmt; er erhielt

aus 2,095 Grm. über Schwefelsäure 0,05 Grm. Wasserverlust = 2,387 p.C., darnach beim gelinden Glühen 0,270 Verlust = 10,758 p.C., in Summa 13,145 p.C.

aus 1,680 über Schwefelsäure 0,03 Wasser, beim Glühen noch 0,181, ferner 1,146 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 0,675 Ba und 1,836 AgBr = 0,787 Ba. Also nach Abzug des hygroskopischen Wassers:

		Berechnet.
$\dot{H}$	= 10,97	10,81
Ba	= 40,19	41,11
Br	= 46,97	48,08

Diese Beobachtung veranlasste mich zunächst, das Brombaryum genau nach Rammelsberg's Methode darzustellen, weil in der abweichenden Methode möglicherweise die Ungleichheit des Resultats liegen konnte. Allein das mittelst Bromwasserstoffsäure und kohlensaurem Baryt gewonnene Salz besass dieselbe Form wie das zuerst erhaltene, mochte es aus Bromwasserstoffsäure oder aus neutraler Lösung krystallisirt sein, und ich gelangte auch zu keinem anderen Resultat, als ich Brombaryum durch Glühen von bromsauren Baryt darstellte, noch auch durch Umkrystallisiren desselben aus 92procentigem Weingeist. Immer waren es zwei- und eingliedrige Krystalle von der nachstehend beschriebenen Gestalt.

Da nun in Rammelsberg's Angaben kein Zweifel zu setzen ist, so muss vorläufig die Annahme gemacht werden, dass das Brombaryum dimorph sei. Es war natürlich, in dieser Beziehung auch das Chlorbaryum zu untersuchen. Ich habe eine grosse Anzahl Krystalle des käuflichen Salzes durchmustert, aber nicht einen einzigen gefunden, der unzweideutiges Ansehen eines monoklinischen Krystalls besessen hätte. Verschiedene Versuche mit Krystallisiren

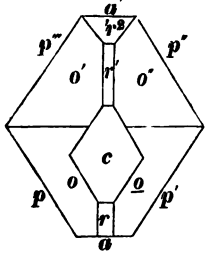
unter abgeänderten Bedingungen lieferten auch kein entscheidendes Resultat, aber ich muss bekennen, dass ich auch nicht einmal sehr wohl ausgebildete Krystalle erhalten habe.

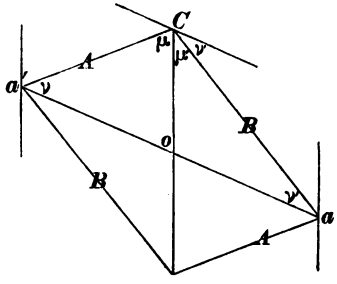
Die Krystalle des zweifach-gewässerten Brombaryums sind glasglänzende und luftbeständige Prismen, meist nach der Richtung der Hauptaxe lang gedehnt. Sie sind in Combination mit einem zwei- und eingliedrigen Oktaëder, der vorderen schiefen (basischen) Endfläche, dem Paar r, r' $(a : \infty b : c)$, einer hintern schiefen Endfläche r'^2 und den Hexaidflächen a und a' $(a : \infty b : \infty c)$. Ich habe die Stellung der Nebenaxen und die Bezeichnung der Flächen in beistehender horizontalen Projection ungefähr so beibehalten, wie sie Rammelsberg zu gebrauchen pflegt und ausserdem die Kopp'schen Zeichen für die Flächen hinzugefügt. Die der Rechnung zu Grunde gelegten Winkel sind mit * markirt und die Winkel μ' und ν' im Hauptschnitt a/c aus der Messung $a' : r'$ und $c : a$ nach der Formel

$$tg\tfrac{1}{2}(\mu' - \nu') = \frac{tg\tfrac{1}{2}(\mu' + \nu') \cdot tg\tfrac{1}{2}(\mu - \nu)}{tg\tfrac{1}{2}(\mu + \nu)}$$

abgeleitet. Setzt man $\frac{1}{2}(\mu' - \nu') = e$ und $\frac{1}{2}(\mu' + \nu') = f$, so ist

$$\mu' = e + f \text{ und } \nu' = f - e.$$





$a, a' = \left.\begin{matrix} a' \\ a \end{matrix}\right\} : \infty b : \infty c = \infty P \infty$

$o, \underline{o} = a : b : c = -P$

$o', o'' = a' : b : c = +P$

$p, p' = a : b : \infty c \Big\} = \infty P$

$p'', p''' = a' : b : \infty c \Big\}$

$c = \infty a : \infty b : c = oP$

$r = a : \infty b : c = -P\infty$

$r' = a' : \infty b : c = +P\infty$

$r'^2 = a' : \infty b : 2c = +_2P\infty$

$\mu = 66^0\ 10'$ $\nu = 47^0\ 12'$

$\mu' = 37^0\ 27'$ $\nu' = 29^0\ 11'$

$$a : b : c = 1{,}4514 : 1 : 1{,}164$$
$$o = 66^0\ 38'$$
$$A = 86^0\ 26' \qquad C = 123^0\ 30'$$
$$B = 109^0\ 30' \qquad D = 106^0\ 47'$$

	Gemessen.	Berechnet.
$c : a$	$= 113^0\ 22'$*	
$o' : o''$	$= 86^0\ 26'$*	
$a' : r'$	$= 113^0\ 50'$*	
$p' : p''$	$= 106^0\ 12'$	$106^0\ 13'$
$p : p'$	$= 73^0\ 53'$	$73^0\ 48'$
$o : \underline{o}$	$= 109^0\ 31'$	$109^0\ 30'$
$\underline{o} : o''$	$= 123^0\ 30'$	$123^0\ 31'$
$c : r'$	$= 132^0\ 46'$	$132^0\ 48'$
$c : a'$	$= 66^0\ 27'$	$66^0\ 38'$
$p' : a$	$= 126^0\ 54'$	$126^0\ 53'$
$a : r$	$=$	$142^0\ 33'$
$a' : r'^2$	$= 142^0\ 50'$	$142^0\ 55'$

In der Regel sind die Oktaëderflächen, Prismenflächen und die Hexaïdflächen a und a' vorhanden, selten fehlen die basische Endfläche und die hintere schiefe Endfläche r'^2, dagegen traf ich nur in einigen wenigen Individuen die Fläche r' und zwar äusserst schmal aber glänzend, und die Fläche r fehlt fast immer, unter mehr als hundert Krystallen habe ich sie nur zwei Mal beobachtet. Die Abstumpfungsflächen a, a' unterscheiden sich durch einen mehr fettartigen Glanz von dem lebhaften Glasglanz der meisten anderen Flächen, und besonders zeichnen sich die in Combination mit c oft nur kleine Rhomben bildenden vorderen Oktaëderflächen und die bisweilen nur mit der Lupe als Rhombus erkennbare Endfläche c durch ihren lebhaften Glanz aus. Spaltbarkeit habe ich nach keiner Richtung hin ermitteln können. Verzerrungen kommen nicht selten, besonders aber an den kürzeren und dicken Krystallen vor, und einmal glaube ich auch die Flächen eines zweiten spitzeren Oktaëders bemerkt zu haben, konnte aber nicht zur Messung derselben gelangen.

XXIX.

Untersuchungen über die Platinmetalle.

Von

Wolc. Gibbs.

(Aus Americ. Journ. of Sc. and Arts. Nov. 1862. Vol. XXXIV, p. 341.)

(Fortsetzung von Bd. LXXXIV, p. 65.)

Die Trennung der in den unlöslichen Doppelchloriden, die mit gesättigter Chlorkaliumlösung ausgewaschen sind (s. dies. Journ. LXXXIV, p. 70), enthaltenen Metalle der Platingruppe von einander hat der Verf. nach allen bisher angegebenen Methoden der neueren Zeit versucht. Aber selbst das Verfahren Claus', welches von allen das empfehlenswertheste ist, genügt in manchen Fällen, namentlich bei Arbeiten mit grossen Mengen, nicht, und desshalb hat der Verf. einen neuen Weg eingeschlagen, der durchaus befriedigende Resultate geliefert hat, indem er sich auf die Wirkung der salpetrigsauren Alkalien, ausserdem aber auch auf die differente Löslichkeit der Doppelchloride stützte.

Das Verhalten der salpetrigsauren Alkalien gegen die Metalle der Platingruppe ist folgendes:

Osmium in der Form von Osmiumsäure wird ungemein leicht in osmigsaures Kali verwandelt, welches sich in den bekannten granatrothen Krystallen abscheidet. Die Lösung lässt sich ohne Zersetzung zur Trockne dampfen, und Verluste wegen der Flüchtigkeit der Osmiumsäure werden auf diese Weise am besten verhütet. Die Krystalle des osmigsauren Kalis dürfen aber nicht mit Papier, Staub u. dergl. organischen Materien in Berührung kommen, sonst scheidet sich braunes Sesquioxyd ab. Auf Kalium-Osmiumchlorid wirkt salpetrigsaures Alkali nicht merklich ein; wenigstens scheidet sich nichts aus.

Ruthenium, sei es als freies Sesquichlorid oder mit Chlorkalium oder Salmiak gebunden vorhanden, nimmt mit *salpetrigsaurem Kali eine* orangegelbe Farbe an, ohne einen

Niederschlag zu geben. Dasselbe thut Ruthenchlorid, jedoch langsamer und meist erst beim Erhitzen. Das dabei entstehende Doppelsalz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Setzt man zu einer Lösung, die zuvor mit kohlensaurem Kali alkalisch gemacht ist, ein Paar Tropfen farbloses Schwefelammonium, so entsteht eine prachtvolle Carmoisinfärbung, welche von keinem der anderen Metalle der Platingruppe getheilt wird. Sind sehr viel der letzteren anwesend oder ist die Menge des Ruthens nur gering, so dampft man zur Trockne, zieht mit wenig absolutem Alkohol aus und prüft das Filtrat direct mit Schwefelammon. Das Doppelsalz von salpetrigsaurem Kali und Ruthen wird durch einen lang dauernden Strom von Schwefelwasserstoff gefällt, auch durch Schwefelammon, aber im Ueberschuss des letzteren wieder gelöst.

Iridium als Ammonium- oder Kalium-Iridiumchlorid wird durch salpetrigsaures Kali sogleich olivengrün gefärbt, namentlich in heisser Lösung und beim Erkalten krystallisirt das Iridium-Kalium- oder Ammonium-Sesquichlorid heraus $2(KCl + IrCl_2) + \dot{K}\ddot{N} = 3.KCl, Ir_2Cl_3 + NO_4$. Setzt man aber einen Ueberschuss des salpetrigsauren Kalis hinzu und kocht oder lässt freiwillig verdunsten, so wird die grüne Lösung gelb und bei fernerem Kochen scheidet sich Iridium zum Theil als ein schneeweisses schweres Pulver aus, welches sich in kaltem Wasser gar nicht, in heissem nur spärlich löst und von kochender Salzsäure fast gar nicht angegriffen wird. Die entsprechenden Salze der anderen Platinmetalle sind leicht in Wasser oder Säure löslich. Salpetrigsaures Natron bildet mit Iridium unter gleichen Umständen ein lösliches gelbes Doppelsalz. Die gelbe Iridiumverbindung giebt mit Schwefelalkalien selbst beim Kochen keine Fällung.

Platin als Doppelchlorid mit Kalium oder Ammonium wird durch salpetrigsaures Alkali nicht wesentlich verändert, Schwefelammon fällt sogleich braunes Sulfid.

Palladium als Chlorür oder Chlorid liefert bekanntlich *nach* Fischer mit salpetrigsaurem Kali zwei lösliche durch *Alkohol fällbare* Doppelsalze.

Rhodium, als Sesquichlorid, wird durch salpetrigsaures Kali beim Erhitzen gelb und scheidet sich beim Kochen oder Verdampfen zum Theil als orangegelbes in Wasser sehr schwer, in Salzsäure leicht lösliches krystallinisches Pulver aus, zum Theil bleibt es gelöst und kann durch Weingeist gefällt werden. Schwefelalkalien fällen aus beiden Salzen dunkelbraunes Sulfid, welches im Ueberschuss des Sulfurets löslich ist und durch Salzsäure vollständig wieder gefällt wird.

Salpetrigsaures Natron verhält sich wie das Kalisalz, aber es bildet sich nur das lösliche Salz, wenn die Rhodiumlösung kurze Zeit mit dem Nitrit gekocht wird.

Auf Grund der angeführten Thatsachen bewerkstelligt man nun die Trennung der verschiedenen Metalle dieser Gruppe folgendermaassen:

Platin von Iridium. Beide werden in Kalium-Doppelchloride verwandelt, $KClPtCl_2$ und $IrCl_2KCl$, die Krystalle fein zerrieben, mit 3 Volum kochendem Wasser übergossen und vorsichtig eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Alkali zugesetzt, bis die Lösung tief grün erscheint, inzwischen successiv mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Nach Abgiessen der grünen Lösung wiederholt man die Operation so oft als sich das Wasser noch grün färbt. Beim Abdampfen liefert die grüne Lösung Krystalle von $3.KCl + IrCl_3 + 6\dot{H}$, welche durch Umkrystallisiren frei von Platin werden. Besser ist es, salpetrigsaures Natron anzuwenden, weil das Doppelsalz von salpetrigsaurem Iridium und Natron durch Salzsäure leicht in $NaCl, IrCl_2$ übergeführt werden kann, falls ein Ueberschuss des Nitrits angewendet worden war; man kann dann durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter salpetrigsaurer Natronlösung zu der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung das Doppelsalz $3.NaCl + IrCl_3 + 24\dot{H}$ leicht wieder herstellen. Der Rückstand an Platinsalz ist nicht ganz frei von Iridium, aber letzteres ist frei von Platin, wenn gehörig vorsichtig gearbeitet wurde, und wenn ausser Platin keine anderen Metalle der Platingruppe anwesend sind. In diesem Fall ist folgende Methode *empfehlenswerth.*

Zuerst verfährt man wie vorher, um den grössten Theil des Platins abzuscheiden, filtrit die Lösung des Natrium-Iridiumsesquichlorürs ab und kocht sie mit Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron, bis sie gelb geworden ist. Dann fügt man zu ihr tropfenweis Schwefelnatrium, bis der entstandene Niederschlag von Schwefelplatin sich theilweis wieder gelöst hat, und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Das ausgefallene Platinsulfid wird mit heissem Wasser ausgewaschen und das Natrium-Iridiumsesquichlorür mit Salzsäure gekocht, bis es in NaCl, $IrCl_2$ verwandelt ist, verdampft und mit starker Salmiaklösung gefällt und damit ausgewaschen. Der so gewonnene Iridium-Salmiak liefert geglüht chemisch reines Iridium. Es mag gut sein, das Filtrat vom Schwefelplatin vorher ein zweites Mal in alkalischer Lösung mit salpetrigsaurem Natron und Schwefelnatrium zu behandeln, ehe man es in Iridium-Salmiak umwandelt, um jede Spur Platin zu entfernen.

Platin von Ruthenium. Um eine oberflächliche Trennung dieser beiden Metalle zu bewerkstelligen, genügt es, die beiden Doppelchloride $KCl + PtCl_2$ und $RuCl_2 + KCl$ mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von Chlorkalium zu behandeln. Das in Lösung gehende Ruthensalz ist stets etwas platinhaltig, und das ungelöst bleibende Platinsalz ruthenhaltig. Eine vollständige Trennung sichert folgendes Verfahren: Die nach eben angegebener Weise erhaltene Lösung des Kalium-Ruthenchlorids wird mit salpetrigsaurem Kali durch Erhitzen in das gelbe Doppelsalz (s. oben) umgeändert, im Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgekocht, bis das Ruthensalz ausgezogen ist. Diess geschieht wegen des letzteren Leichtlöslichkeit ohne Schwierigkeit in kurzer Zeit. Die noch etwas platinhaltige weingeistige Lösung wird verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt und die tief rosenrothe Lösung von $KCl + RuCl_2$ mit Salmiaküberschuss zur Trockne gebracht, wieder gelöst und von Neuem verdampft, schliesslich die trockne Masse mit wenig kaltem Wasser behandelt. Das hinterbleibende Gemisch von Kalium- und Ammonium-Ruthenchlorid löst man in heissem Wasser, kocht mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung und

verdampft zur Trockne, wobei $2.NH_3,RuCl+3\dot{H}$ hinterbleibt. Die gelbe Masse in heissem Wasser gelöst, liefert mit Quecksilberchlorid den schön gelben krystallinischen Niederschlag $2.NH_3,RuCl+HgCl$, der vermöge seiner leichten Löslichkeit in heissem und der schweren Löslichkeit in kaltem Wasser durch Umkrystallisiren völlig frei von Platin erhalten werden kann. Durch Glühen geht er in chemisch reines poröses und silberweisses Ruthenium über. — Sollte in den zu trennenden Platin- und Ruthensalzen etwa Ruthen theilweise als Sesquichlorür anwesend sein, so muss die Lösung mit salpetrigsaurem Kali und kohlensaurem Kali, wie oben, behandelt, und durch Salzsäure in das Doppelchlorid, $KCl+RuCl_2$, übergeführt werden.

Iridium von Ruthenium. Die Trennung dieser beiden Metalle bietet unter allen die grössten Schwierigkeiten dar. Durch Schmelzen mit Salpeter und Kali ist sie nicht genügend ausführbar, weil sich stets auch Iridium neben dem ruthensauren Kali in Lösung befindet. Man erreicht aber eine vollständige Scheidung, in welchem Oxydationsgrad auch die beiden Metalle anwesend sein mögen, durch folgendes Verfahren. Wenn ihre Lösung durch einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron und kohlensaurem Natron bis zur Orangefärbung gekocht ist, fügt man allmählich kleine Mengen Schwefelnatrium hinzu, bis sich ein wenig des gefällten Schwefelruthens wieder gelöst hat, kocht einige Minuten und macht die völlig erkaltete Lösung mit Salzsäure schwach sauer. Das Schwefelruthen wäscht man auf dem Filter mit heissem Wasser aus und das völlig von Ruthen freie Filtrat wird mit Salzsäure und Salmiak in Iridium-Ammoniumchlorid übergeführt. Das gewaschene Schwefelruthen erhitzt man sammt dem Filter mit starker Salzsäure, Salmiak und allmählich zugesetzter Salpetersäure bis zur Lösung, dampft zur Trockne und erhält nach Auswaschen mit concentrirter Salmiaklösung das Salz $NH_4Cl+RuCl_2$ im reinsten Zustande. Es wird dann weiter, wie oben angeführt, in $2.NH_3,RuCl+HgCl$ umgewandelt und dieses in einem Strom Wasserstoff geglüht, weil an der Luft das Metall *leicht Sauerstoff* aufnimmt.

Wenn das Waschwasser vom Ammon-Ruthenchlorid gelb ist, dann muss man befürchten, dass schwefelsaures Iridiumsesquioxydul beigemengt ist, und dann enthielt natürlich das Schwefelruthen Iridium. Das kann von unsorgfältiger Arbeit bei der ersten Behandlung oder beim Auswaschen herrühren.

Ruthenchlorid lässt sich vom Iridiumchlorid vollständig trennen durch Kochen ihrer Lösungen mit überschüssigem salpetrigsauren Kali und kohlensaurem Kali, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Ruthenium-Kali-Doppelnitrits mittelst absoluten Alkohols. Dabei bleibt das Doppelnitrit des Kalis und Iridiums zurück, welches man durch Salmiaklösung in unlöslichen Iridiumsalmiak überführt. Die Trennung ist so vollständig, dass sie der Verf. für quantitative Bestimmungen empfiehlt, und doch setzt er sie trotz ihrer Einfachheit der vorher beschriebenen nach, ohne Gründe anzugeben.

Iridium von Rhodium. Die sonst recht brauchbare Methode Claus' für die Trennung dieser beiden Metalle, welche auf der Löslichkeit des $3.NH_4Cl + Rh_2Cl_3$ gegenüber dem Iridiumsalmiak beruht, ist doch unzulänglich und langweilig, wenn nur sehr wenig Rhodium da ist. In diesem Fall gelangt man zu vollständiger Scheidung, wenn dasselbe Verfahren wie für die Trennung des Iridiums vom Ruthenium inne gehalten wird. Das dunkelbraune Schwefelrhodium wird auf dieselbe Art wie das Schwefelruthen in Ammonium-Rhodiumsesquichlorür verwandelt, mit kalter gesättigter Salmiaklösung ausgewaschen, umkrystallisirt und schliesslich in $5.NH_3, Rh_2Cl_3$ übergeführt. Etwa beigemengtes Iridiumsulfat leidet durch Ammoniak keine Fällung und das Rhodiumsalz ist frei von Iridium.

Rhodium von Ruthenium. Man verfährt zuerst wie bei der Scheidung des Platins von Ruthen mittelst salpetrigsauren Kalis und Alkohol. Es bleibt ungelöst das Doppelnitrit von Kali und Rhodium, welches man entweder mit Ueberschuss von Salmiak glüht und das Rhodium von *Chlorkalium* durch Waschen befreit, oder in heisser Salz*säure löst* und in ammoniakalischer Lösung mit Schwefel-

alkali behandelt. Das Schwefelrhodium unterliegt der vorher angegebenen Behandlung. Um die letzten Spuren Ruthenium zu entfernen, mag die Behandlung mit Nitrit nochmals wiederholt werden.

Osmium lässt sich ganz vollständig durch die bekannte Methode der Verflüchtigung von allen andern Platinmetallen entfernen.

Palladium scheidet man am besten durch das gewöhnliche Verfahren, welches auf der leichten Löslichkeit seiner Alkali-Doppelchloride in den Chloralkalilösungen beruht.

Die Trennung sämmtlicher Metalle der Platingruppe von einander, mit Ausnahme des Osmiums und Palladiums geschieht nach dem Bisherigen in folgender Weise: Die Masse der Chloride wird in einer tiefen Porcellanschale mit ihrem 4 bis 5fachen Volum kochenden Wassers übergossen mit etwa dem halben Gewicht salpetrigsauren Natrons und etwas kohlensaurem Natron (bis zu alkalischer Reaction) durchgerührt und diess wiederholt, bis Grünfärbung nicht mehr stattfindet und fast Alles gelöst ist. Das Unlösliche besteht wesentlich aus Eisenoxyd und Erzbeimengungen (falls diese nicht früher beseitigt waren). Im Filtrat sind die Sesquichlorüre des Iridiums und Rhodiums, Chlorid und Chlorür des Rutheniums und Platinchlorid. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des letztern als $KC,PtCl_2$ nebst etwas $KC,IrCl_2$ aus.

Das Filtrat wird mit salpetrigsaurer Natronlösung gekocht, bis es hell orangefarbig geworden, mit Schwefelnatrium gefällt und schliesslich bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Sulfide wirft man aufs Filter und das Filtrat behandelt man noch einmal wie vorher, wobei noch ein kleiner Rest derselben Sulfide zur Abscheidung kommt und das nochmalige Filtrat enthält dann nur noch Iridiumsalz. Daraus gewinnt man reines Iridium nach einer der oben angegebenen Methoden.

Die Sulfide des Platins, Rhodiums und Rutheniums werden in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und die gemischten Sulfate und Chloride in Wasser gelöst. *Aus der Lösung fällt* man, um die Sulfate zu be-

seitigen, durch Zink die drei Metalle in fein vertheiltem Zustande aus und behandelt sie nach dem Auswaschen und Trocknen, mit Chlorkalium gemischt, in niederer Rothgluth mit Chlor. Die entstandenen Doppelchloride werden dann mit salpetrigsaurem Kali in Doppelnitrite verwandelt (s. oben), mit Alkohol das Rutheniumsalz ausgezogen und letzteres in die Ammoniumbase übergeführt (s. oben). Der Rückstand enthält zuletzt die Doppelnitrite des Platins und Rhodiums, welche man, nach vorgängiger Behandlung mit Salzsäure, sobald das Rhodiumsalz durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Eindampfen zur Trockne unlöslich geworden ist, durch kochendes Wasser von einander trennt. Das Rhodiumsalz bleibt als schön orangegelbes krystallinisches Pulver zurück und das Platinchloridkalium löst sich auf. [Das Original ist in diesem letzten Abschnitt etwas unklar, man weiss nicht, welches Rhodiumsalz es ist, das vom Platinchloridkalium getrennt werden soll, da die Löslichkeit beider in Wasser nicht gross differirt. D. Red.]

Sollte etwas Iridium bei den Sulfiden des Rhodiums, Platins und Rutheniums geblieben sein, was nur bei unvorsichtiger Arbeit namentlich in Bezug auf die hinreichende Anwendung des salpetrigsauren Salzes zu geschehen pflegt, so ändert sich in dem Gang des Verfahrens rücksichtlich der Trennung des Rutheniums nichts, aber man muss alsdann die rückständigen Nitrite wieder in Salzsäure lösen und die nochmalige Behandlung mit salpetrigsaurem Salz und Schwefelnatrium wiederholen, wodurch Iridium in Lösung geht, und die ausgefällten Sulfide des Platins und Rhodiums werden dann nach vorher angeführter Methode geschieden.

XXX.

Ueber Wasiumoxyd, ein neues Metalloxyd.

Vor einiger Zeit kam J. F. Bahr in den Besitz eines Minerals, welches das Ansehen des Orthits hatte und auf Rönsholm, einer kleinen in den Scheeren Stockholms gelegenen Insel, gefunden war. (Oefvers. of Akad. Förh. XIX, 1862, p. 415).

Das Mineral, an welchem sich kein Ganggestein befand, war braunschwarz, glänzend, in dünnen Splittern gelbbraun durchscheinend, von schaligem bis splittrigem Bruch, ohne deutliche Zeichen von Blätterdurchgängen. Pulver braungelb. Seine Bestandtheile sind Kieselsäure, Thonerde, Yttererde, Eisenoxyd, Cer, Didym, Kalk, Mangan, Talkerde, Uran und ein bisher unbekanntes Metalloxyd, dessen unreines Sulfat mit dem der Thorerde anfangs verwechselt wurde.

Obwohl die Kenntniss über dieses neue Metalloxyd, die der Verf. durch Beobachtungen erworben, nicht bedeutend ist, so theilt er doch das Vorhandene mit, da er voraussichtlich in längerer Zeit sich nicht weiter mit diesem Gegenstand wird beschäftigen können.

Die Gewinnung desselben, wozu eine grössere Menge Mineral in Arbeit genommen werden muss, weil der Gehalt nur kaum 1 p.C. beträgt, gelingt am besten auf folgende Art: Man zersetzt das Mineral durch Salzsäure, raucht den Ueberschuss davon grösstentheils ab und fällt das Ganze mit kohlensaurem Natron in möglichst geringem Ueberschuss, sonst ist das Filtrat von Uranoxyd gelb gefärbt. Den Niederschlag trocknet man, pulverisirt ihn, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und löst ihn in Salpetersäure.

Diese Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand, nachdem er im heissen Sandbad alle freie Säure abgegeben, mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Ammoniak digerirt so lange noch Ammoniak entweicht. Dadurch werden Didym, Yttererde, ein Theil Ceroxydul und Kalk entfernt. Den Rückstand löst man in Salzsäure, scheidet auf gewöhnliche Weise die Kieselsäure ab und fällt das

Filtrat mit oxalsaurem Kali; in dieser Fällung befindet sich das neue Metalloxyd neben einigen andern Stoffen. Aus der abgeschiedenen Kieselsäure, die mit Schwefelsäure abgeraucht wird, zieht viel Wasser ebenfalls noch etwas davon aus, welches man im Filtrat mit Oxalsäure fällt. Aus der gewaschenen Kieselerde zieht Oxalsäure nicht unbeträchtliche Theile einer Tantalsäure aus.

Der oxalsaure Niederschlag wird geglüht, in Schwefelsäure gelöst und in neutralisirter Lösung mit Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron gekocht, wobei Ceroxydul und eine Spur Eisen in Lösung bleiben, während das neue Oxyd noch unrein mit Schwefel sich abscheidet. Durch Auskochen mit Kalilauge entzieht man ihm den Schwefel und eine Spur Thonerde und beim Auflösen desselben in Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne bis alle Schwefelsäure verflüchtigt ist, hinterbleibt ein Rückstand von etwas einer Tantalsäure.

Die wässerige Lösung, mit Oxalsäure oder deren Ammoniaksalz gefällt, liefert einen Niederschlag, der getrocknet und geglüht folgende Eigenschaften besitzt: weisses Pulver mit einem schwachen Stich in's Röthliche, welches durch concentrirte Salpetersäure gelblich wird, aber nicht angegriffen zu werden scheint. Beim Abdampfen im Sandbad verwandelt es sich in eine dicke rahmartige Masse mit warmem Farbenton, später wird es lilafarbig, dann blaubraun und an den Kanten bildet sich ein immer breiter werdender Ring eines glänzenden braunen Firnisses. Das Ganze wird zu einer mit Rissen durchzogenen gummiähnlichen Masse, die mit etwas Wasser sofort weiss, opak, rahmartig wird und in mehr Wasser sich leicht löst, bei Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure sich aber wieder rahmähnlich ausscheidet. Dampft man ab, so entsteht wieder der Firniss, welcher sich von der Schale leicht ablöst und kleine Splitter bildet, die wie feine Krystalle aussehen. Diese werden mit wenig Wasser befeuchtet röthlich-weisslich und lösen sich in mehr Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht hellbraun, im reflectirten opalisirend wie verdünnte Milch erscheint.

Salpetersäure fällt daraus bis auf eine geringe Spur

alles Oxyd als eine rosenrothe, flockige Masse, die mit Wasser übergossen sich nur schwer absetzt, aber leicht bei Zusatz von etwas Salpetersäure.

Der braune Firniss stösst beim Erhitzen rothe Dämpfe aus und hinterlässt geglüht ein braunes sandiges Pulver von etwa 8 spec. Gew. Dieses wird von concentrirter Salpetersäure nicht, aber wohl von Schwefelsäure angegriffen. Mit Weinsäure verkohlt und in luftfreiem Chlorgas bis zur Rothgluth erhitzt, liefert es ein krystallinisches weisses Sublimat und einen weissen Rauch, der durch mehre feuchte Vorlagen nicht ganz verdichtet wurde. Das Rohr, in welchem die Behandlung mit Chlor ausgeführt wurde, war seiner ganzen Länge nach mit einem dünnen weissen Anflug beschlagen, dem etwas grüner (wahrscheinlich Uranchlorür) beigemengt war.

Das weisse krystallinische Sublimat wurde in der abgesprengten und verschlossenen Röhre gewogen, in Wasser leicht gelöst und der Chlorgehalt ermittelt. Er betrug 34,5 p.C., also 3 p.C. weniger als man hätte erwarten müssen, wenn die Substanz Chlorthorium gewesen wäre. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde nach Entfernung des Silberüberschusses mit Ammoniak vermischt, wobei nicht Alles ausgefällt wurde. Im Filtrat davon gab vielmehr Oxalsäure noch einen kleinen Niederschlag, der spectroskopisch untersucht weder auf Kalk, noch sonst auf Bekanntes reagirte.

Das Verhalten des auf obige Weise dargestellten Oxyds zeigt in Nitrat verwandelt nicht die geringste Aehnlichkeit mit der salpetersauren Thorerde; ob aber das in dem Chlorsublimat enthaltene Oxyd Thorerde war oder nicht, hat der Verf. nicht durch wiederholte Operationen feststellen können; gleichwohl spricht das Verhalten der salzsauren salmiakhaltigen Lösung gegen Ammoniak und das des Nitrats in der Wärme gegen diese Vermuthung.

Das neue Oxyd fand sich also der Hauptsache nach nicht im Chlorsublimat und sein Chlorid scheint nicht flüchtig zu sein, wenigstens nicht bei der angewandten Temperatur. Es wurde daher der kohlige Rückstand von der Behandlung mit Chlor in Wasser und etwas Salzsäure behandelt und die Lösung mit Oxalsäure versetzt. Der reich-

liche Niederschlag gab gewaschen und getrocknet beim Erhitzen in Sauerstoff ein weisses schwach röthliches Oxyd, welches sich gegen Salpetersäure genau wie das oben beschriebene verhält. Es wurde mehrmals mit heissem salpetersauren Wasser gewaschen und bildete dann ein schwach rosenrothes schleimiges, auf dem Filter zusammenbackendes Pulver. Das Waschwasser hinterliess beim Verdunsten ein weisses Salz von den Eigenschaften des vorerwähnten Chlorsublimats.

Der schwach rosenrothe Niederschlag wurde zwischen Papier gepresst und unter der Luftpumpe getrocknet, wobei er gummiartig, fliederblau, dann roth und schliesslich firnissartig glänzend braun, von Rissen durchzogen wurde. Er löste sich mit gelindem Brechen vom Papier los und bildete ein gelbbraunes Pulver, das geglüht rothe Dämpfe gab und einen braunen Rückstand liess, welcher fein zerrieben fast farblos ist.

Dieser ist das neue Metalloxyd, so rein als es der Verf. zu bereiten vermochte. Er schlägt für das Radical desselben den Namen *Wasium* (Ws) vor (vom Regentenhaus Wasa) und für das Mineral, in welchem es enthalten ist, den Namen *Wasit*.

Geglüht stellt das Wasiumoxyd ein bräunliches sandiges Pulver von 3,726 spec. Gew. dar. Mit Borax giebt es in beiden Flammen ein farbloses klares Glas, welches leicht milchweis geflattert werden kann. Eben so mit Phosphorsalz, aber ohne Möglichkeit der Flatterung.

Seine Verbindungen gaben im Spectroskop keine Lichtlinien unter den gewöhnlichen Bedingungen, aber zwischen den Polen einer galvanischen Batterie. Doch lässt sich nicht sagen, welche Linien dem Wasium angehören, da der Verf. sie nicht von denen der Poldrahtmetalle und der Luftgase zu unterscheiden vermochte.

Das bezeichnendste Verhalten des neuen Metalloxyds ist das oben angeführte gegen Salpetersäure. Die Fällung, welche das trockne schwefelsaure Salz beim Auflösen in kochendem Wasser lieferten, ist wohl auf Rechnung der noch *beigemengten* Thorerde zu setzen.

Legt man in eine concentrirte Lösung des reinen neu-

tralen Sulfats eine Kruste schwefelsaures Kali, so scheidet sich über Nacht eine feste Salzkruste am Boden ab, die nur schwer loszulösen ist und sich nur äusserst schwierig in Wasser löst, theilweis sogar nicht. Ein Tropfen Salzsäure bewirkt augenblickliche Lösung und unter der Luftpumpe erhält man beim Verdunsten eine spinnwebig feine Krystallhaut, die im Spectrum Anwesenheit von Kali erkennen lässt. Es bleibt dahin gestellt, ob letzteres nur anhängende Verunreinigung oder Bestandtheil eines Doppelsalzes war.

Uebrigens sind die Salze des Wasiumoxyds fällbar durch Ammoniak, unlöslich in Kali, löslich in kohlensauren Alkalien, auch aus stark sauren Lösungen durch Oxalsäure fällbar.

Ausser dem oben beschriebenen Mineral Wasit, wovon man nur eine grössere Stufe nebst einigen kleinen Brocken fand, hat man in etwas grösserer Menge eine anscheinend verwitterte Masse desselben Minerals aufgefunden, aus welchem der Verf. seinen kleinen Vorrath (etwa 1 Grm.) des neuen Oxyds gewann. Diese Varietät ist rothbraun in ungleichen Schattirungen, von wenig glänzendem Bruch, fast erdartig, enthält oft eingesprengt gelben Yttrotantalit und ein anderes Tantal- (Niob) Mineral, von dessen Säure man nicht weiss, ob sie dem Wasit zugehört oder nicht.

Neuerlichst hat der Verf. das Wasiumoxyd auch im norwegischen Orthit und im Gadolinit von Ytterby gefunden.

XXXI.

Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei

haben F. Crace Calvert und Rich. Johnson (Journ. of the Chem. Soc. [2] Vol. I, 66) Versuche angestellt, indem sie auf gleiche Quadratflächen verschiedener Bleisorten sowohl reine als auch rohe Schwefelsäure von verschiedensten *specifischen Gewichten* wirken liessen.

Die meisten Versuche wurden mit 2 Bleisorten gemacht, deren Zusammensetzung folgende war:

	Common Lead (Unreinere Sorte.)	Virgin Lead (Reinere Sorte.)
Blei	98,8175	99,2060
Zinn	0,3955	0,0120
Eisen	0,3604	0,3246
Kupfer	0,4026	0,4374
Zink	Spur	Spur
	99,9760	99,9800

Als die Verf. 50 C.C. vollkommen reiner Schwefelsäure auf 30 Quadratcentimeter der verschiedenen Bleisorten bei gewöhnlicher Temperatur (18—20° C.) einwirken liessen, fanden sie nach 10 Tagen folgende Quantitäten Blei aufgelöst:

Dichte der angewandten Säure.	Gewöhnliches Blei (Common Lead.)		Virgin-Blei.		Reines Blei.	
		Grm.		Grm.		Grm.
1,842	I.	0,199	I.	0,400	I.	0,600
	II.	0,207	II.	0,405	II.	0,610
	Mittel	0,2030	Mittel	0,4025	Mittel	0,6050
1,705	I.	0,029	I.	0,048	I.	0,060
	II.	0,021	II.	0,051	II.	0,058
	Mittel	0,0250	Mittel	0,0495	Mittel	0,0500
1,600	I.	0,015	I.	0,028	I.	0,050
	II.	0,016	II.	0,034	II.	0,047
	Mittel	0,0155	Mittel	0,0310	Mittel	0,0485
1,526	I.	0,007	I.	0,015	I.	0,018
	II.	0,006	II.	0,011	II.	0,023
	Mittel	0,0065	Mittel	0,0130	Mittel	0,0205

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass, je reiner das Blei ist, es desto leichter von Schwefelsäure angegriffen wird. Auch für eine Temperatur von 45° C. erhielten die Verf. Resultate, welche das eben Gesagte bestätigen; und eben so als sie rohe käufliche Säure von 1,593 spec. Gew. wie sie aus der Bleikammer gekommen war, anwandten.

Die Resultate aller ihrer Versuche fassen die Verf. in folgenden Worten zusammen:

1) Von den verschiedenen Bleisorten, wie sie im Handel vorkommen, gilt das Gesetz, dass sie um so leichter von Schwefelsäure angegriffen werden, je reiner sie sind. Chemisch reines Blei wird von Schwefelsäure von allen *Bleisorten* am meisten angegriffen.

2) Obgleich in vielen Lehrbüchern angegeben wird, dass Schwefelsäure auf Blei *merkbar* nur bei einer Temperatur von 195° C. einwirkt, scheinen unsere Experimente das Gegentheil zu beweisen, denn wir finden, dass eine Säure von 1,842 spec. Gew. in der Kälte 67,134 und sogar 201 Grm. Blei pro Quadratmeter Oberfläche auflöste und in einem anderen Falle Säure von 1,705 spec. Gew. von der nämlichen Oberfläche 54, 56 und 59 Grm. Blei bei einer Temperatur von ungefähr 45° C. ablöste.

3) Endlich scheint die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei, wenigstens wenn keine beständige Bewegung der Masse Statt findet, nicht im Verhältniss zur Quantität der angewandten Säure zu wachsen. Diess rührt wahrscheinlich von der Bildung einer Schicht von Bleisulphat her, welche die Oberfläche bis zu einem gewissen Grade vor weiterer Einwirkung der Säure schützt.

Folgender Umstand, den die Verf. erwähnen, scheint in Verbindung mit ihrer Arbeit interessant: Im Laufe des Jahres 1860 consultirte sie ein bedeutender Fabrikbesitzer bezüglich seiner Bleikammern, von denen eine seit 15 Jahren im Gebrauch, augenscheinlich in gutem Zustande geblieben war, während eine andere, weniger als ein Jahr alt, an allen Seiten angegriffen war, indem ihr Inneres durch Risse vielfach gefurcht erschien. Die Verf. analysirten nun eine Probe Blei von der in gutem Zustande gebliebenen Kammer (No. 1), ferner 2 Proben von der angegriffenen Kammer und zwar eine von dem einen noch nicht angegriffenen Theil (No. II) die andere aber von einer durch die Säure corrodirten Stelle (No. III). Die Analyse gab folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Blei	98,87	99,37	99,45
Zinn	0,91	Spuren	Spuren
Eisen	0,12	0,37	0,32
Kupfer, Zink	Spuren	0,16	0,17
	99,90	99,90	99,94

Diese Analysen zeigen, dass die Kammer, welche so lange der Wirkung der Schwefelsäure widerstanden hatte, *aus Blei gemacht war*, welches seine grössere Widerstands-

fähigkeit entweder der Verschiedenartigkeit oder der grösseren Quantität der Beimengungen gegenüber der Bleisorte der anderen Kammer zu verdanken scheint. Hierüber behalten sich die Verf. weitere Versuche vor.

XXXII.

Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen.

Die von Rogers zuerst angegebene Methode der Oxydation des Kohlenstoffs (Graphits und Diamants) vermittelst zweifach chromsauren Kalis und Schwefelsäure, welche Brunner nachher auf das Roheisen mit befriedigendem Resultate anwandte, hat C. Ullgren ebenfalls in letzterer Beziehung geprüft (Oefvers. of Akad. Förhandl. XIX, 1862 p. 379). Die Ergebnisse, welche der schwedische Chemiker erhielt, waren von denen Brunner's sehr abweichend, so lange er dasselbe Verfahren einhielt, Kalibichromat und Schwefelsäure anzuwenden, mochte die letztere verdünnt oder concentrirt sein. Die Methode hat wegen der baldigen Abscheidung des unlöslichen grünen Doppelsalzes von Kali-Chromoxyd-Sulfat so viel Unbequemlichkeit und in Folge der dadurch hervorgebrachten Einhüllung des zu oxydirenden Eisens so viel Unsicherheit, dass er sich bald zu einer Aenderung des Verfahrens entschloss. Diese bestand darin, statt des Kalibichromats freie Chromsäure, nach Bolley's Methode dargestellt, zu benutzen. Als Absorptionsmittel für die Kohlensäure wählte der Verf. nach Mulder's Vorschlag Natronkalk, da sich aber dieser wegen der zu raschen Entwicklung der Kohlensäure ganz unzulänglich auswies, vertauschte er ihn mit pfefferkorngrossen Bimssteinstücken, die mit einer Lösung von 1 Th. $\dot{K}\dot{H}$ in 3 Th. Wasser bei 100° getränkt waren und dann warm in einem Glasgefäss geschüttelt wurden, so dass sie nach dem Erkalten nicht mehr aneinander hafteten.

Der Apparat, von welchem der Verf. im Original eine

Zeichnung giebt, bestand im Ganzen aus einem Glaskolben mit am Hals angeblasenem, kugelförmig erweiterten Abzugsrohr, welches mit einer senkrecht aufsteigenden, birnförmig ausgeblasenen, dann wieder absteigenden Entbindungsröhre verknüpft war. Letztere mündete in eine mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthaltende Flasche, die weiterhin mit einer grossen Chlorcalciumröhre verbunden war und an diese wurde der Kaliapparat angefügt. Durch den in der Mündung des Kolbens gesteckten Kork ging ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis auf den Boden des Gefässes, welches dazu bestimmt war, nach Beendigung der Oxydation Luft durch den Apparat saugen zu lassen.

Trotz der Anwendung freier Chromsäure ging jedoch die Oxydation mehrerer Roheisensorten so träge vor sich, dass auch eine Aenderung in dem Aggregatzustand des Eisens zweckmässig erschien. Erst als nach vorläufiger Behandlung des Roheisens mit Kupfervitriollösung die Hauptmasse des Eisens entfernt war, ging die Oxydation des graphitischen Rückstandes befriedigend von statten.

Dass man aus der absatzweise vor sich gehenden Kohlensäureentwickelung, wie sie bei Anwendung von Kalibichromat auf Roheisen statt findet, nicht mit Brunner den Schluss machen darf: die erste Periode liefere die Kohlensäure aus dem gebundenen Kohlenstoff, die zweite aus dem Graphit, hat der Verf. durch mehre Versuche bestätigt, abgesehen davon, dass diess schon an und für sich sehr unwahrscheinlich ist. Er fand, dass nicht nur bei demselben Roheisen in verschiedenen Epochen keine Constanz in der Zahl absorbirter Kohlensäure eintrat, sondern dass auch grosse Schwankungen bei Wechsel in der Concentration und Menge der Schwefelsäure sich zeigten, mochte man Kalibichromat oder freie Chromsäure benutzen. Ferner löste sich das aus weissem Roheisen nach Behandlung mit Kupfervitriol Hinterbleibende, was doch gewiss als gebunden gewesener Kohlenstoff anzusehen ist, in weniger concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure nur unbedeutend, obwohl letztere beide im Ueberschuss vorhanden waren.

Das Verfahren *des Verfs.* bei Analyse des Roheisens *ist nun kurz folgendes,* wenn wir die genaue Beschreibung

der Vorsichtsmassregeln, die sich für jeden Kundigen von selbst verstehen, auslassen:

Etwa 2 Grm. Roheisen in Bohrspähnen oder Pulver, behandelt man zuvörderst in gelinder Wärme mit 10 Grm. Kupfervitriol und 50 Grm. Wasser, giesst nach beendeter Einwirkung die Lösung ab, spült den ganzen Rückstand mit möglichst wenig (25 C.C. höchstens) Wasser in den Kochkolben und setzt 40 C.C. englischer Schwefelsäure, $\dot{H}\ddot{S}$, hinzu.

Nach gehöriger Abkühlung werden 8 Grm. Chromsäure eingetragen und nun allmählich bis zu starkem Aufschäumen erhitzt. Diese Temperatur erhält man, so lange noch heftige Gasentwicklung fortfährt und steigert sie, wenn letztere geringer wird. Zuletzt saugt man Luft (von Kohlensäure frei) durch den Apparat, wägt das Kalirohr und legt dieses wieder an den Apparat, um Vorsichtshalber nochmals Luft durchzusaugen.

Die Zahlen, welche den Kohlegehalt für dieselbe Eisensorte angeben, waren so übereinstimmend, dass man das Verfahren befriedigend nennen kann.

[Sollte es nicht einfacher sein, den Rückstand von der Behandlung des Eisens mit Kupfervitriol in Sauerstoff zu verbrennen? D. Red.]

XXXIII.

Notizen.

1) Ueber die Absorption der Gase durch Kohle.

Darüber theilt Angus Smith Folgendes mit (Phil. Mag. XXVI, No. 175, p. 311).

Sauerstoff wird durch Kohle aus seinem Gemisch mit Stickstoff oder Wasserstoff absorbirt und zwar je nach der Natur der Kohle schon in wenigen Secunden oder Stunden, aber die Absorption dauert wenigstens einen Monat *lang fort.*

Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure werden nicht zu derselben Zeit verschluckt (?).

Obwohl die absorbirte Menge einigermaassen in Beziehung zur Verdichtbarkeit der Gase durch Druck steht, ist diess doch nicht der einzige Maasstab für die Absorption, wenigstens des Sauerstoffs.

Versucht man den verschluckten Sauerstoff durch Wärme auszutreiben, so entwickelt sich schon bei 100° und darunter Kohlensäure.

Thierkohle absorbirt mehr Sauerstoff als Holzkohle.

Stickstoff und Wasserstoff, wenn durch Kohle absorbirt, entweichen in die Atmosphäre eines andern Gases mit solcher Kraft, dass das Quecksilber um $\frac{3}{4}$ Zoll fällt.

Wasser verjagt Quecksilber aus den Poren der Kohle sofort.

Die Wirkung der porösen Körper ist wählerisch, nicht unterschiedslos. Daraus zieht der Verf. folgende Schlüsse:

Die wählerische Natur poröser Körper steht in nächster Beziehung zu der Verdichtbarkeit, Verbindungsneigung und Verbindungsfähigkeit der Gase.

Jedenfalls wird die Attraction, die in der Verdichtung der Gase gipfelt, auf grössere Entfernungen ausgeübt als auf solche von Atom zu Atom der Verbindung.

Die Gase liegen in den porösen Körpern in Schichten, deren aussenseitig und mehr entfernt befindlichen weniger angezogen sind.

Es lässt sich chemische von physikalischer Anziehung nicht unterscheiden, aber es kann Attraction ohne chemische Verbindung stattfinden.

Da physikalische Anziehung nach chemischer Verbindung sich zubewegt, so bewirkt sie wahrscheinlich das, was man den sogen. Massen zuschreibt.

Für die chemische Verwandtschaft nimmt man eine besondere, rein chemische Anziehungskraft an; dafür haben wir keinen Beweis, sondern nur die Thatsache der Verbindung. Nun kann allerdings Anziehung ohne chemische Verbindungskraft bestehen, aber chemische Affinität kennt *man nur in Folge einer* Verbindung. Da die vorgängige

Anziehung niemals als zweierleiartig bewiesen worden ist, so scheint es angemessener, die Zahl der Kräfte nicht zu vermehren.

---

2) Das Thalliumspectrum.

Die grüne bekannte so bezeichnende Linie im Spectrum des Thalliums wird selbst in der Hitze des Knallgases um keine neue vermehrt, aber wenn man nach W. A. Miller (Philos. Mag. XXVI, Nr. 174 p. 228) Thalliumstücke als Elektroden an die Drähte einer Inductionsrolle befestigt, dann zeigt der überspringende Funke im Spectroskop einige neue Linien, abgesehen von den Luftlinien, die sich durch ihre geringere Intensität unterscheiden, während die Metalllinien stark an den Polen und schwach in der Mitte sind. Ausser der bekannten grünen Linie sind noch fünf andere zu beobachten, nämlich eine sehr schwache im Orange, zwei nahezu gleich intensive im Grün, brechbarer als Tlα, und eine dritte schwächere, alle drei fast gleich weit von einander abstehend, endlich eine helle scharfe Linie im Blau. Im Wasserstoff waren alle diese Linien noch zu erkennen, mit Ausnahme der schwächsten, aber sie hatten an Intensität verloren.

Das auf Collodium photographirte Thalliumspectrum zeigt eine sehr charakteristische Gruppe von Linien und erinnert an die Spectra des Cadmiums und Zinks, weniger an das des Blei's.

---

3) Ueber das zweifach kohlensaure Ammoniak der Chinchainseln.

Die Chinchainseln in der Nähe der Küste von Peru bestehen nach T. L. Phipson (Journ. chem. Soc. [2] I, 74) aus 3 kleinen Felsen, deren Oberfläche grösstentheils mit Guanolagern von 30—90 Fuss Mächtigkeit bedeckt sind. Die Menge des auf diesen kleinen Inseln liegenden Guanos *wurde 1861—62* auf 24,000,000 Tonnen geschätzt. Unter

dem Guano findet man eine verhältnissmässig dünne Schicht einer weissen Substanz, welche mehrere Zoll dicke Einbettungen bildet und hauptsächlich aus zweifach-kohlensaurem Ammoniak besteht. Man hat dieses Salz auch in Patagonien und Afrika angetroffen.

Phipson untersuchte das Bicarbonat der Chinchainseln. Es stellt sich als weisse, krystallinische, compacte, bröckliche Masse dar, riecht nach Ammoniak, löst sich in Wasser und wird fast vollständig durch Hitze verflüchtigt. Die Analyse gab folgende Resultate:

		Atomistisches	Verhältniss.
Ammoniumoxyd NH_4O	29,76	1,144	1
Kalkerde	6,02	0,215	
Magnesia	Spur		
Wasser	11,00	1,222	1
Kohlensäure	51,53	2,342	2
Schwefelsäure, Chlor	Spur		
Phosphorsäure	0,60		
Harnsäure, Alkalien	1,09		
	100,00		

Dieses natürliche Product unterscheidet sich von dem künstlichen Bicarbonat der Laboratorien durch den ziemlich starken Ammoniakgeruch, welcher beweist, dass es eine kleine Quantität freies Ammoniak oder Sesquicarbonat enthält.

Das erwähnte Bicarbonat ist augenscheinlich ein Zersetzungsproduct des überliegenden Guano's, welcher andererseits zu der Entstehung eines andern Handelsproducts, des „*westindischen Phosphats*", Veranlassung giebt. Dieses letztere hat das Ansehen des Guanos, aber keinen Geruch und ist nicht mit Knötchen untermengt. Seine Zusammensetzung ist

Feuchtigkeit	1,0	
Organische Materie	16,5	darin 0,46 Stickstoff
Kalkphosphat	35,5	
Kohlensaurer Kalk	34,0	
Sand	12,0	
Gyps etc.	1,0	

Es enthält keine Spur Harnsäure, aber viel Xanthinoxyd, *welches durch Kochen* mit verdünnter Natronlauge

ausgezogen und daraus durch Kohlensäure gefällt werden kann. Hierbei erhält man es als ein gelblich weisses Pulver, $C_5H_2N_2O_2$, welches lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

Vergleicht man den hohen Gehalt an kohlensaurem Kalk (34 p.C.) in dem obigen Material und denselben im Sombrerit (5 p.C.) so kann man für letzteren nicht die Entstehung aus zersetztem alten Guano annehmen, da der Sombrerit obendrein noch 17 p.C. phosphorsaure Thonerde enthält, welche niemals im Guano vorkommt.

Ueber das Cholesterin.

Gelegentlich der Behandlung eines getrockneten Ochsenblutkuchens (ohne Serum) mit Aether erhielt Prof. Beneke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 105) ein weiches Extract, welches mit Eisessig erwärmt sich löste und erkaltet grosse Krystallnadeln absetzte. Diese bestanden unzweifelhaft aus Cholesterin und die directen Versuche mit letzterem führten zu einem gleichen Resultat. Dabei stellte es sich heraus, dass die Krystalle keine Verbindung des Cholesterins mit Essigsäure waren. Es folgt also, dass das Cholesterin dimorph sei, wie es auch früher schon Virchow angedeutet hat.

So wie in Essigsäure löst sich auch das Cholesterin in Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure, und zwar in letzteren schon in der Kälte, und scheidet sich daraus in schönen langen hexaedrischen (?) Prismen aus. Dagegen löst es sich kaum in Milchsäure und gar nicht in Oxalsäure und Glykolsäure.

An der Luft zersetzte Ochsengalle giebt mit Eisessig sogleich die Reaction auf Cholesterin, ebenso ätherisches Gehirnextract.

XXXIV.

Ueber Siliciumlegirungen und Siliciumarsenmetalle.

Von

Dr. **Clemens Alexander Winkler,**
Hüttenchemiker auf dem Blaufarbenwerke zu Niederpfannenstiel.

Das Silicium wurde bekanntlich zuerst von Berzelius 1824 im amorphen Zustande dargestellt. Durch die Arbeiten Deville's, Caron's und Wöhler's hat man dasselbe auch im krystallisirten Zustande kennen gelernt; es ist sogar in geschmolzenen Barren dargestellt worden.

Die Entdeckung des krystallisirten Siliciums war eine Folge der Darstellung des regulinischen Aluminiums. Schon bei seinen ersten Versuchen, das letztgenannte Metall in compacter Form zu erzeugen, erhielt Deville neben dehnbaren, silberweissen Kugeln auch solche, welche auf dem Bruche eisenschwarz und krystallinisch erschienen, beim Aushämmern zerbarsten und bei Behandlung mit Salzsäure circa 10 p.C. eines blättrig-krystallisirten Rückstandes liessen, welchen Deville als reines Silicium erkannte.

Auf dieser Erfahrung weiter fussend, stellte der genannte Chemiker Silicium auf die Weise dar, dass er Fluorsiliciumkalium mit Aluminium schmolz. Er erhielt hierdurch ein Aluminium, welches, bei Behandlung mit Salzsäure, glänzende Tafeln von Silicium hinterliess. Wöhler ersetzte später das Fluorsiliciumkalium durch ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas, sowie er es auch war, der in Gemeinschaft mit Buff die Verbindungen des Siliciums näher kennen lehrte und Siliciumoxyd und Siliciumwasserstoff entdeckte.

Da die Verbindungen des Siliciums mit anderen Metallen — die *Siliciumlegirungen* — noch wenig gekannt sind, so machte ich es mir zur Aufgabe, die hauptsächlichsten derselben *darzustellen.*

Wie meine Untersuchungen ergeben haben, ist für eine praktische Verwendung der Siliciumlegirungen wenig zu hoffen. Es äusserst dieser Körper auf die meisten der schweren Metalle eine ähnliche Wirkung wie das Arsen, macht sie spröde und unscheinlich und benimmt denselben diejenigen Eigenschaften, welche ihnen den technischen Werth verleihen.

Die einzige mir bekannte Arbeit über Siliciummetalle rührt von Deville und Caron her. Ich werde mich im Laufe meiner Abhandlung mehrfach auf dieselbe beziehen und bemerke vorläufig, dass die von mir erlangten Erfahrungen in einigen Fällen von den Devillle'schen Angaben abweichen.

I. Darstellung und Eigenschaften des Siliciums.

Wie schon erwähnt, schreibt Wöhler vor, behufs der Siliciumdarstellung, Aluminium mit einem Gemenge von Kryolith und Wasserglas zu schmelzen und aus dem erzeugten siliciumreichen Regulus das Aluminium mit Salzsäure auszuziehen.

Schon lange, ehe mir diese Methode bekannt wurde, hatte ich, in Ermangelung von Fluorsiliciumkalium, einen ähnlichen Weg eingeschlagen, den ich auch, da ich ihn eben so vortheilhaft als das Wöhler'sche Verfahren fand, beibehalten habe.

Nach demselben werden 10 Theile Kryolithpulver und 6 Th. feingemahlener Quarz innig gemengt, das Gemenge mit 2 Th. Aluminium geschichtet, das Ganze mit etwas Kochsalz bedeckt und in einem Thontiegel einer halb- bis dreiviertelstündigen Hellrothglühhitze ausgesetzt. Nach dem Zerschlagen des Tiegels finden sich gewöhnlich mehrere runde, metallische Kugeln vor, welche unter dem Hammer zerbersten und sich durch und durch mit krystallisirtem Silicium erfüllt zeigen. Dieselben sind, wenn die Operation gut gelang, so völlig damit gesättigt, dass sie, wenn man sie anglüht und in kaltes Wasser wirft, nur äusserst wenig Aluminium ausfliessen lassen. Das darin verbliebene Aluminium lässt sich durch Behandlung mit Salzsäure leicht

und vollständig ausziehen, und es bleibt hierauf Silicium in reinen, eisenglänzenden Krystallen zurück, welche, wenn man nicht mit zu geringen Mengen arbeitete, eine Länge von mehreren Millimetern besitzen.

Das in dieser Weise erzeugte Silicium ist von glänzendem Aeussern und zeigt eisenschwarze Farbe. Es ist so hart, dass man Glas damit matt schleifen kann, dabei aber sehr spröde. Sein spec. Gew. fand ich nach mehreren Bestimmungen 2,194—2,197, also abweichend von Deville, welcher dasselbe zu 2,490—2,493 angiebt.

In mehreren Fällen zeigte das Silicium ein eigenthümliches Erglimmen, wenn es auf einer ebenen Fläche, z. B. auf einem umgekehrten Tiegeldeckel rasch zum gelinden Glühen erhitzt wurde. Diese Erscheinung zeigte sich nicht immer, doch hatte ich Gelegenheit, sie mehrmals zu beobachten. Es verbreitet sich dieses Erglühen ziemlich langsam durch die ganze Masse, so dass man beobachten kann, wie es einen Krystall an dem einen Ende förmlich erfasst und nach und nach seine ganze Fläche durchzieht. Eine chemische Veränderung erleidet das Silicium hierbei nicht denn als ich 1,723 Grm. desselben verglimmen liess und dann wieder wog, betrug die Gewichtsabnahme nicht ganz 2 Milligrm., ohne Zweifel ein mechanischer Verlust. Das Silicium hatte sich weder in seinem Aeussern, noch im specifischen Gewicht, noch in seinem chemischen Verhalten geändert.

Die ausserordentliche Indifferenz, welche das Silicium gegen Säuren zeigt, ist genugsam bekannt; Alkalien greifen es dagegen rasch an. Wässriges Kali verändert es zwar in der Kälte fast nicht, löst es aber ziemlich schnell und unter Wasserstoffentwickelung, wenn man es damit zum Kochen erhitzt. Schmelzende kaustische Alkalien verwandeln es schnell, kohlensaure langsamer in kieselsaures Salz.

Fast eben so energisch wie Aetzkali wirkt geschmolzenes Bleioxyd. Bei einem Versuche, das Silicium zu cupelliren, wurde in einem thönernen Ansiedescherben Silicium mit gekörntem Blei gemengt und dann unter der Muffel zum *Rothglühen erhitzt.*

Beim Einschmelzen des Bleis begab sich das Silicium auf die Oberfläche und schwamm, unverbunden mit dem Blei, auf dessen Spiegel herum. Als sich aber beim Hinzutreten von Luft eine Decke von geschmolzenem Bleioxyd bildete, wurde das Silicium von diesem sofort unter Erglühen gelöst und in kieselsaures Bleioxyd verwandelt. Beim Abtreiben des Bleis verblieb kein Rückstand; die Oxydation des Siliciums war somit vollständig gewesen.

Um durch directe Verwandlung des Siliciums in Kieselsäure die Zusammensetzung der letzteren zu ermitteln, wurde in drei Versuchen eine gewogene Menge Silicium

a) mit kaustischem Kali im Silbertiegel,
b) mit kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen,
c) mit kieselerdefreier Aetzkalilauge in der Platinschale bis zur völlig erfolgten Lösung gekocht.

Durch Uebersättigen mit Salzsäure und mehrmaliges Verdampfen zur Trockne wurde die gebildete Kieselsäure abgeschieden.

Die Zusammensetzung derselben ergab sich hierdurch:

	a.	b.	c.
Silicium	= 47,592	47,881	47,420
Sauerstoff	= 52,408	52,119	52,580
	100,000	100,000	100,000

Diess entspricht sehr nahe der Berechnung, welche 48,077 Silicium und 51,923 Sauerstoff verlangt und beweist, dass das angewendete Silicium rein war. In der That konnte darin, ausser einer Spur Eisen, kein fremder Bestandtheil nachgewiesen werden.

II. Legirungen des Siliciums.

Die Eigenschaften einer Legirung lassen sich nur dann mit aller Bestimmtheit ermitteln, wenn grössere Quantitäten von derselben zu Gebote stehen. Es war mir nicht möglich, diese Bedingung in allen Fällen zu erfüllen, wesshalb meine Arbeit in mancher Beziehung lückenhaft bleiben musste. Schon die wenigen, angeführten Versuche haben *ein beträchtliches* Quantum Silicium erfordert, obgleich ich

die meisten der beschriebenen Verbindungen nur in Quanten von 5 bis 20 Grm. darstellte.

Die Legirungen des Siliciums mit den schweren Metallen ähneln fast durchgängig den entsprechenden Arsenverbindungen. Sie sind, wie diese, meist grau, spröde, krystallinisch und leicht schmelzbar. Ich habe mich vielfach bemüht, dieselben in Krystallen zu erhalten, in der Hoffnung, aus der Untersuchung dieser einen Schluss auf das noch immer nicht feststehende Atomgewicht des Siliciums ziehen zu können; allein vergeblich; stets erhielt ich nur krystallinische Massen, nie deutliche Krystalle.

1) *Silicium und Kalium.*

Als Berzelius 1824 die Darstellung des amorphen Siliciums mittheilte, machte er ganz besonders darauf aufmerksam, bei Reduction des Fluorsiliciumkaliums mittelst Kalium, letzteres nicht im Ueberschuss anzuwenden, da es sich sonst mit dem gebildeten Silicium zu *Siliciumkalium* vereinige, welches in Wasser unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von kieselsaurem Kali löslich sei. Er gab ferner an, dass sich Siliciumkalium durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile in der Hitze erzeugen lasse.

Um nun das Verhalten des krystallisirten Siliciums zu Kalium zu prüfen, wurde eine gewogene Quantität desselben in die eine Kugel einer doppelt ausgeblasenen Röhre gebracht, während die andere Kugel mit Kaliumstücken gefüllt wurde. Hierauf liess man in der Richtung vom Kalium zum Silicium einen schwachen Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre streichen und erhitzte erst das Silicium zum ganz gelinden Glühen, dann das Kalium zum Kochen und Verdampfen.

Es trat keine Verbindung ein, das Silicium blieb vollständig unverändert, ein gleiches Resultat ergab sich, als das Silicium, statt zum gelinden, zum stärksten Hellrothglühen erhitzt wurde.

Derselbe Versuch wurde mit Silicium und Natrium vorgenommen; aber auch hier trat keine Vereinigung ein.

Es scheint *sonach, dass* das krystallisirte Silicium keine *Verwandtschaft zu den* Metallen der Alkalien habe.

2) *Silicium und Aluminium.*

Das käufliche Aluminium besitzt stets einen höheren oder geringeren Gehalt an Silicium, welcher seine Dehnbarkeit mindert und es sogar beim Hämmern oder Walzen brüchig und an den Kanten rissig machen kann.

Schmilzt man bei der Darstellung des Siliciums Aluminium mit Kryolith und Wasserglas oder Quarzmehl, so erhält man Kugeln, welche völlig mit Siliciumkrystallen erfüllt sind. Es scheint sonach, dass das Aluminium in geschmolzenem Zustande eine bedeutende Menge Silicium aufnehmen kann, welches es — ähnlich wie das Roheisen den Graphit — beim Erstarren wieder ausscheidet.

Um zu ermitteln, welche Menge Silicium durch das Aluminium reducirt und von diesem aufgenommen werden könne, wurde eine mit Silicium erfüllte Aluminiumkugel, um völliger Sättigung gewiss zu sein, noch drei Mal mit Kryolith und Quarz umgeschmolzen, und sodann analysirt. Vielleicht zufällig führte die Untersuchung auf die Formel Al_2Si_3.

		Berechnet.	Gefunden.
2 Al	= 27,2	29,00	30,60
3 Si	= 66,6	71,00	69,34
Fe	= —	—	0,89
Al_2Si_3	= 93,8	100,00	100,83

Wöhler schreibt vor, das siliciumreiche Aluminium anzuglühen und in kaltes Wasser zu werfen, wobei das überschüssige Aluminium ausfliesse. Diess Verfahren ist namentlich zu empfehlen, wenn Aluminium überwiegend zugegen ist; doch muss ich auf eine Erscheinung aufmerksam machen, welche ich bei Ausführung dieser Operation bemerkte und später wiederholt hervorrief.

Als nämlich ein Tiegel voll siliciumreichen Aluminiums bis zum heftigsten Weissglühen erhitzt und sein Inhalt dann in kaltes Wasser geworfen wurde, trat unter dem Wasserspiegel eine eigenthümliche, fahle, rasch vorübergehende Lichterscheinung ein; nach Entfernung des ausgeflossenen Aluminiums wurde der siliciumreichere Theil mit Salzsäure behandelt und es ergab sich die interessante Thatsache, dass fast alles Silicium aus der diamantartigen

in die graphitähnliche Modification übergegangen war. Es hatte dasselbe seinen lebhaften Glanz eingebüsst und matte schwarzgraue Farbe angenommen; im Wasser erhielt es sich lange schwimmend und sein spec. Gew. war auf 2,044 gesunken.

Durch die Erhitzung bis zur Weissgluth, wobei das Metallgemisch zwar nicht völlig schmolz, aber doch erweichte, hatte sich das Aluminium wahrscheinlich wieder mit dem vorher in Krystallen ausgeschiedenen Silicium verbunden; die rasche Abkühlung in Wasser hatte die beiden Metalle wieder getrennt, dem Silicium aber nicht Zeit gelassen, im diamantartigen Zustande auszukrystallisiren. Diess führt auf die Vermuthung, dass das Silicium, wenn es sich mit anderen Metallen verbindet, in den graphitähnlichen Zustand übertritt, unter Umständen aber als diamantartige Modification wieder aus der Verbindung ausgeschieden werden kann. Liess man z. B. das zum Weissglühen erhitzte siliciumreiche Aluminium langsam abkühlen, so zeigte es sich nach wie vor mit Krystallen von sogenanntem Siliciumdiamant erfüllt. Will man also das im siliciumhaltigen Aluminium überschüssig vorhandene nach Wöhler's Angabe gewinnen, so darf das Erhitzen nur bis zum Rothglühen, nicht bis zur Weisshitze getrieben werden.

3) *Silicium und Blei.*

Mit dem Blei konnte das Silicium nicht verbunden werden.

Als feingekörntes Blei, mit 10 p.C. Silicium gemengt, unter Kryolith einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wurde, erhielt man die angewandte Menge Blei mit geringem Verluste wieder. Das Silicium war verschwunden.

Obwohl nicht wahrscheinlich, so war es doch nicht unmöglich, dass sich etwas Bleioxyd gebildet hatte, welches von oxydirender Wirkung auf das Silicium gewesen war.

Es wurde daher Blei mit Silicium in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen; aber auch hier trat keine Verbindung ein; das Silicium schwamm, selbst bei lange fortgesetzter Schmelzung, unverbunden auf dem Blei herum.

4) *Zink und Silicium.*

Eben so wenig konnte ich eine Verbindung von Zink und Silicium erreichen, wenn ich beide Elemente einfach zusammenschmolz.

Ich führte diess ebenfalls im Tiegel unter Kryolith wie auch ohne diesen im Wasserstoffstrome aus, aber immer lagerte sich das Silicium über das geschmolzene Zink, ohne sich mit demselben zu verbinden.

Zur Vereinigung beider Metalle scheint es Bedingniss zu sein, dass man das Silicium im statu nascendi dem Zink zuführt. Hierauf gründet sich die Deville'sche Methode der Siliciumdarstellung, nach welcher man Zink mit Fluorsiliciumkalium und Natrium zusammenschmilzt. Man erhält dann einen Zinkregulus, welcher, vorzüglich an der Oberfläche, mit langen Siliciumkrystallen durchdrungen ist.

Zink und Natrium im Verein wirken in diesem Falle ähnlich wie bei der oben beschriebenen Siliciumdarstellung das Aluminium. Das durch das Natrium jedenfalls in amorphem Zustande reducirte Silicium wird in dem Maasse als es sich bildet vom geschmolzenen Zink aufgenommen und beim Erstarren des letzteren in Krystallen wieder abgeschieden.

Als ich, in der Absicht, möglichst grosse Siliciumkrystalle darzustellen, Aluminium mit Zink, Kryolith und Quarz erhitzte, traten heftige, von lautem Krachen begleitete Explosionen ein, so dass der Inhalt des Tiegels weit umher geschleudert wurde. Diess geschah auch, wenn ich Zink und Aluminium vorher für sich zusammenschmolz und dann mit Kryolith und Quarz erhitzte. Immer war Metall und Schlacke wirr durcheinandergeworfen und schied sich auch bei fortgesetztem Schmelzen nicht von einander. Ich vermuthe, dass die bei der Reduction sich plötzlich steigernde Hitze das Zink in heftiges Kochen brachte, und dass dieses der Grund der erwähnten Erscheinung sei. Wurde die Temperatur niedriger gehalten, so trat dieselbe nicht ein; es erfolgte in diesem Falle aber auch keine Reduction und *das Zinkaluminium* fand sich unverändert und frei von Si*licium* am Boden des Tiegels vor.

5) *Silicium und Antimon.*

Mit dem Antimon lässt sich das Silicium leicht legiren. In geschmolzenem Zustande ähnelt die Verbindung reinem Antimon; beim Erkalten erstarrt sie strahlig und erscheint dann auf dem Bruche grau und grossblättrig. Erhitzt man sie ganz allmählich, so lässt sich ein Theil des Antimons aussaigern und es bleibt eine siliciumreichere Verbindung zurück, welcher jedoch noch freies Antimon anhängt, wesshalb ich eine Analyse für nutzlos hielt.

1 bis 5 p.C. Silicium verändern das Antimon nicht; erst ein höherer Gehalt ertheilt ihm die angegebenen Eigenschaften. Dem Antimon ähnlich verhält sich Wismuth.

6) *Silicium und Zinn.*

Dem Zinn benimmt ein Siliciumgehalt seine Dehnbarkeit und weisse Farbe.

Ein Zinn, welches 2—3 p.C. Silicium enthält, ist noch ziemlich weiss, aber unter dem Hammer reisst es an den Kanten und sein Bruch zeigt krystallinische Structur.

Steigt der Siliciumgehalt auf 10 p.C., so wird die Farbe der Legirung weisslichgrau, unter dem Hammer berstet dieselbe und der Bruch zeigt sich grossblättrig. Beim Behandeln mit warmer Salzsäure löst sich das Zinn und ein Theil des darin vorhandenen Siliciums scheidet sich in kleinen Krystallen ab, welche sich als völlig frei von Zinn erwiesen.

Der grössere Theil des Siliciums jedoch verwandelt sich in Kieselsäure.

7) *Silicium und Kupfer.*

Ueber die Legirungen des Siliciums mit dem Kupfer haben Deville und Caron Mittheilungen gemacht. Sie legen ihnen, ihrer Härte wegen, den Namen „Kupferstahl" bei, eine Bezeichnung, welche höchstens in dieser aber in keiner anderen Beziehung gerechtfertigt erscheinen dürfte. Eine Legirung mit 4,8 p.C. Silicium beschreiben sie als hell bronzefarbig, eine mit 12 p.C. als weiss, hart und spröde.

Ich stellte die Verbindungen des Kupfers mit dem Silicium in verschiedenen Verhältnissen dar.

Kupfer mit 2,5 p.C. Silicium war fast nicht von reinem Kupfer zu unterscheiden, nur war seine Farbe um einen Schein lichter.

Kupfer mit 5 p.C. Silicium hat eine ins Gelbe ziehende Farbe und ist noch ziemlich ductil.

Mit 10—12 p.C. Silicium bildet das Kupfer eine schön goldgelbe Mischung, welche beim Aushämmern Kantenrisse bekommt und wenig härter als reines Kupfer ist.

Bei 20—30 p.C. Silicium wird die Legirung grau, spröde und sehr hart, bei 50 p.C. erreicht sie Stahlhärte, ist aber so zerbrechlich, dass sie beim geringsten Hammerschlage zerspringt.

Diese Eigenschaften stellen eine technische Benutzung der Kupfersiliciumlegirungen sehr in Frage.

8) *Silicium und Quecksilber.*

Mit dem Quecksilber scheint das Silicium keine Verbindung einzugehen.

Als beide Metalle, in eine Glasröhre eingeschmolzen, circa 3 Tage lang auf 100° erhitzt wurden, trat keine Vereinigung ein. Eben so wenig erfolgte diese, als die Erhitzung bis über 300° gesteigert wurde.

Der Umstand, dass Aluminium sich im Quecksilber auflöst, wenn beide Metalle unter verdünnter Natronlauge zusammengebracht werden, veranlasste mich, dieses Verfahren auch beim Silicium zu versuchen. Aber, obgleich die Berührung mehrere Wochen lang stattfand und selbst Wärme angewendet wurde, zeigte sich doch das Quecksilber völlig frei von Silicium.

Auf dieses indifferente Verhalten des Siliciums, gegenüber dem Quecksilber, suchte ich ein Verfahren zu basiren, das in den bei der Darstellung des Siliciums erzeugten Metallkugeln zurückgehaltene Aluminium auf dem Wege der Amalgamation zu extrahiren. Zu diesem Behufe brachte ich genannte Kugeln, nchdem sie grob zerschlagen worden waren, mit Quecksilber und verdünnter Natronlauge zusammen und liess Alles unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden mit einander in Berührung. Es fand hierbei eine fortwährende, schwache Wasserstoffentwickelung statt und

zuletzt lag das Silicium in grossen Flittern auf dem Quecksilber.

Ich wusch nun das letztere, welches sich gar nicht verändert hatte, rein, trocknete es gut ab und unterwarf es der Destillation. Aber meine Vermuthung erwies sich als falsch: das Quecksilber verdampfte vollständig, ohne eine Spur Aluminium zurückzulassen.

9) *Silicium und Silber.*

Als Silber mit 3 p.C. Silicium unter Kryolith zusammengeschmolzen wurde, erhielt man einen Regulus von fast silberweisser Farbe, welcher aber beim Hämmern Kantenrisse erhielt.

Erhöhte man den Siliciumzuschlag auf 10 p.C., so wurde die Farbe der Legirung schmutzig, diese selbst aber spröde und krystallinisch. 20 p.C. Silicium machten das Silber grau, spröde und blättrig.

Beim Cupelliren mit Blei liessen diese Legirungen reines Silber.

10) *Silicium und Gold.*

Gold, welches 3 p.C. Silicium enthält, ist schmutziggelb und erhält unter dem Hammer Kantenrisse. Mit 10 p.C. Silicium erscheint die Farbe der Legirung gelblichgrau; das Korn ist spröde, der Bruch hakig.

Bei Zusatz von 20 p.C. und mehr Silicium wird die Farbe grau und die Sprödigkeit nimmt zu.

11) *Silicium und Platin.*

Noch auffallender ist die Wirkung des Siliciums auf das Platin.

Glüht man Silicium in einem Platintiegel, so zeigt sich schon bei Rothglühhitze oberflächliche Schmelzung an den Tiegelwandungen. Erhitzt man zum Weissglühen, so wird derselbe durch seine ganze Masse glänzend krystallinisch und lässt sich in diesem Zustande zwischen den Fingern zerdrücken.

Mit 10 p.C. Silicium bildet das Platin eine in angehender Weissgluth schmelzbare, speisgraue und sehr spröde und harte Legirung.

Schmilzt man Platin mit überschüssigem Silicium unter Kryolith zusammen, so erhält man eine Verbindung nach der Formel $PtSi_8$ und das überschüssige Silicium bleibt in Flittern über dem Korne in der Schlacke sitzen. Die Verbindung ist weiss, auf dem Bruche grau und deutlich krystallinisch.

Die Analyse ergab:

		Berechnet.	Gefunden.
Pt	= 98,5	35,67	37,03
8 Si	= 177,6	64,33	62,97
$PtSi_8$	= 276,1	100,00	100,00

Mit Eisen soll sich das Aluminium nach Deville und Caron zu stahl- und gusseisenähnlichen Massen verbinden.

Als ich Eisen, sowie auch Kobalt und Nickel mit Silicium einer heftigen Weissglühhitze aussetzte, erhielt ich nur gesinterte nicht aber geschmolzene Massen. Suchte ich die Verbindung dadurch zu bewerkstelligen, dass ich eines der genannten Metalle mit Aluminium, Quarz und Kryolith reducirte, so erhielt ich gut geschmolzene Reguli von Speisfarbe, welche jedoch ausser Silicium noch 12—15 p.C. Aluminium enthielten.

Eine ähnliche, krystallisirte Chromverbindung ist von Wöhler, ein Siliciummangan von Brunner dargestellt worden.

III. Siliciumarsenmetalle.

Das Silicium verbindet sich leicht mit verschiedenen Arsenmetallen. Es schien mir diess zu beweisen, dass eine Verbindung des Siliciums mit dem Arsen bestehen müsse, welche ich darzustellen suchte.

Eine directe Vereinigung beider Elemente gelang auf keine Weise. Ich glühte Silicium mit überschüssigem Arsen, ich erhitzte es in Arsendampf zum Weissglühen und ebenso in Arsenwasserstoffgas; aber jederzeit zeigte sich das so behandelte Silicium unverändert und frei von Arsen.

Ich war daher genöthigt, ein anderes Verfahren einzuschlagen.

Gekörntes Zink wurde mit Silicium und überschüssigem Arsen gemengt und unter einer Decke von Kryolith und Kochsalz geschmolzen. Es resultirte ein Regulus von Arsensiliciumzink, welcher beim Auflösen in Salzsäure Arsenwasserstoffgas in reicher Menge entwickelte, während sich gleichzeitig, neben viel braunem Wasserstoffarsen (AsH_2) ein graues krystallinisches Pulver abschied. Dieses wurde nach dem Waschen und Trocknen im Wasserstoffstrome gelinde geglüht, wodurch das eingemengte Wasserstoffarsen zerlegt und verflüchtigt wurde. Es blieb ein schwärzlich graues, schimmerndes Pulver zurück, welches erst mit concentrirter Salzsäure, dann mit Salpetersäure gekocht wurde, wobei es etwas Eisen und Zink abgab, ohne sich jedoch weiter zu verändern. Zuletzt wurde es mit Kalilauge gewaschen, um etwas gebildete Kieselsäure zu entfernen.

Das so gereinigte Pulver besass schwarzgraue Farbe und schwachen Glanz; es war krystallinisch und zeigte sich unter dem Mikroskop ganz gleichförmig aus kleinen kurzen Nadeln bestehend. Die Ausbeute war ziemlich gering.

Ich stellte nun grössere Mengen davon her und schritt zur Analyse.

Die Oxydation und Aufschliessung ward durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, dem etwas salpetersaures Kali zugefügt worden war, über einem Wasserstoffgasbrenner bewerkstelligt und ging mit geringer Beschädigung des angewendeten Platintiegels leicht von Statten. Es ward gefunden:

	a.	b.
Silicium	= 65,520	64,101
Arsen	= 34,010	35,299
Zink	= nicht be-	0,381
Eisen	= stimmt.	0,421
	99,530	100,202

Diess würde, bei Vernachlässigung des unwesentlichen Gehalts an Zink und Eisen der Formel Si_6As entsprechen:

		Berechnet.	Gefunden.
6Si	= 133,2	63,97	64,101
As	= 75,0	36,03	35,299
Si_6As	= 208,2	100,00	99,400

Das Material zu den beiden aufgeführten Analysen rührte nicht von einer, sondern von mehreren verschiedenen Darstellungen her; um so mehr machte die Uebereinstimmung beider es wahrscheinlich, dass ich es wirklich mit einer bestimmten chemischen Verbindung zu thun hatte. Noch mehr aber sprach hierfür die Beständigkeit des Arsensiliciums. Man konnte dasselbe an der Luft zum Glühen erhitzen, ohne dass es Arsen abgab, oder sich im Geringsten veränderte, von Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, oder von einem Gemenge der beiden letzten wurde es gar nicht, von kochender Kalilauge langsam angegriffen, dagegen oxydirte es schmelzendes kaustisches oder kohlensaures Alkali rasch zu kiesel- und arsensaurem Salz.

Wie schon erwähnt wurde, war die Ausbeute an Arsensilicium bei dem beschriebenen Verfahren ziemlich gering, da sich ein Theil des Siliciums bei Behandlung des Siliciumarsenzinks mit Salzsäure in Kieselsäure verwandelte, wie das Eindampfen der Zinklösung bewies.

In der Hoffnung, diesem Mangel abzuhelfen und womöglich auch grössere Krystalle zu erzeugen, versuchte ich, das Silicium im Entstehungsmomente mit Arsen zusammenzubringen, indem ich Aluminium mit Arsen, Kryolith und Quarz zusammenschmolz. Allein die gehoffte Reaction trat nicht ein; das Arsen verdampfte vollständig, ohne sich mit dem Aluminium und Silicium zu verbinden, und ich erhielt wie bei den gewöhnlichen Siliciumdarstellungen grosse Aluminiumkugeln, welche voller Siliciumkrystalle sassen, deren Gehalt an Arsen aber nicht mehr als Spuren betrug. Auch als ich geschmolzenes Aluminium mit Arsen überschüttete, nahm es nichts von Letzterem auf.

Nachdem ich mich von der Existenz eines Arsensiliciums — Si_6As — überzeugt hatte, begann ich, einige Verbindungen desselben mit anderen Arsenmetallen darzustellen und zu untersuchen.

1) *Arsensiliciumzink.*

Diese Verbindung wurde hauptsächlich behufs der Reingewinnung des Arsensiliciums dargestellt.

Beim Zusammenschmelzen von Zink, Arsen und Silicium unter Kryolith und Kochsalz, erhält man einen gutgeflossenen Regulus von grauweisser Farbe und feinkörnigem Bruch. Derselbe lässt sich leicht pulvern und löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Arsenwasserstoff und Abscheidung von Arsensilicium und Wasserstoffarsen.

2) *Arsensiliciumkupfer.*

Kupfer wurde mit überschüssigem Arsen und Silicium unter Kryolith zusammengeschmolzen. Nach beendigter Schmelzung fand sich am Boden des Tiegels ein Regulus von matt speisgrauer Farbe vor, welcher krystallinisches Gefüge zeigte und sehr spröde war. Ein Theil des angewendeten Siliciums lag, unverbunden mit dem Kupfer, in Flittern in der Schlacke.

Die Untersuchung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
$4Cu = 126,4$	30,86	31,88	
$6Si = 133,2$	32,51	31,21	
$2As = 150,0$	36,63	36,91	(a. d. Verlust best.)
$Cu_4As + Si_6As = 409,6$	100,00	100,00	

3) *Arsensiliciumeisen.*

Bei Darstellung von Arsensiliciumeisen durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile, wobei Arsen und Silicium wieder in möglichstem Ueberschuss angewendet wurden, erhielt man einen grauweissen, spröden, krystallinischen Metallkönig von der Formel $FeSi_3As$.

	Berechnet.	Gefunden.	
$Fe = 28,0$	16,50	17,16	
$3Si = 66,6$	39,26	78,44	
$As = 75,0$	44,24	44,36	(a. d. Verlust ber.)
$FeSi_3As = 169,6$	100,00	100,00	

Merkwürdige Analogie mit der Eisenverbindung zeigten die Zusammensetzungen des Arsensiliciumkobalts und Arsensiliciumnickels.

4) *Arsensiliciumkobalt*

ist schwarzgrau, feinkörnig und spröde. Die Analyse ergab die gleiche Formel, wie sie bei Untersuchung der Eisenverbindung gefunden worden war:

		Berechnet.	Gefunden.
Co =	29,5	17,24	16,53
3Si =	66,6	38,95	37,99
As =	75,0	43,81	45,48 (a. d. Verlust ber.)
$CoSi_3As$ =	171,1	100,00	100,00

5) *Arsensiliciumnickel.*

Schwammiges Nickel schmolz mit Arsen und Silicium zu einer der Nickelspeise ähnlichen Verbindung zusammen, deren Farbe jedoch mehr ins Graue fiel. Die Untersuchung derselben führte ebenfalls auf die Formel $NiSi_3As$:

		Berechnet.	Gefunden.
Ni =	30,0	17,48	17,67
3Si =	66,6	38,81	36,05
As =	75,0	43,71	46,28
$NiSi_3As$ =	171,6	100,00	100,00

Verdoppelt man die Formeln der Arsensiliciumverbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels, so lässt sich eine Zerlegung derselben vornehmen und es ergiebt sich, dass genannte Verbindungen aus 1 Atom Sechstel-Arsensilicium bestehen. Es ist

$$FeSi_3As \times 2 = Fe_2Si_6As_2 = Fe_2As + Si_6As.$$
$$CoSi_3As \times 2 = Co_2Si_6As_2 = Co_2As + Si_6As.$$
$$NiSi_3As \times 2 = Ni_2Si_6As_2 = Ni_2As + Si_6As.$$

In gleicher Weise wurden die Verbindungen des Zinns, Silbers, Goldes und Platins mit Arsen und Silicium dargestellt.

Alle waren mehr oder weniger grau, spröde und krystallinisch. Die Platinverbindung war fast weiss, sehr hart und beinahe unlöslich in Salpetersäure, selbst wenn man sie Tage lang erwärmte.

XXXV.

Die maassanalytische Bestimmung des Wassers in organischen Flüssigkeiten.

Von

Dr. **Clemens Winkler**, Hüttenchemiker.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass eine Lösung von Kobaltchlorür, je nach dem geringeren oder grösseren Wassergehalte, eine blaue oder rothe Farbe besitzt. Wasserfreies Kobaltchlorür ist blau; bei Wasserzusatz wird es sofort roth und löst sich dann mit gleicher Farbe.

Der Uebergang der rothen Farbe der wässrigen Chlorkobaltlösung in die blaue kann auf verschiedene Weise hervorgerufen werden. Schon die Wärme ist im Stande, die Affinität des Kobaltchlorürs zu mindern, denn wenn man die kaltgesättigte, wässrige Lösung von Chlorkobalt erhitzt so geht ihre rothe Farbe erst in Violett und dann in Blau über. Die gleiche Wirkung äussert schon in der Kälte der Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, oder das Hineinwerfen eines Stücks wasserfreien Chlorcalciums, indem diese Körper der Kobaltlösung einen Theil ihres Wassers entziehen. Stellt man auf einem der genannten Wege die blaue Lösung des Kobaltchlorürs dar, so erhält man dieselbe entweder nicht beständig oder nicht neutral, oder, wie bei Anwendung von Chlorcalcium, verunreinigt. Diese Mängel kann man jedoch in Wegfall bringen, wenn man als Lösungsmittel für Chlorkobalt wasserfreien Alkohol anwendet.

Eine grössere Quantität reines Kobaltchlorür wurde gelinde geglüht, bis jede Spur Wasser daraus entfernt war, hierauf in einer heissen Reibschale zerrieben und das blaue Pulver in eine geräumige, gut ausgetrocknete Flasche gebracht. Sodann wurde Alkohol von 0,792 spec. Gew. darauf gegossen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Es entstand sofort eine prachtvoll blaue Lösung, welche nach 24 Stunden von dem überschüssigen, ungelösten Kobalt-

chlorür abfiltrirt wurde. Das Filtriren geschah in einer tubulirten Glasglocke, welche am Boden durch concentrirte Schwefelsäure gesperrt und im Tubulus durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war.

Die erhaltene, völlig gesättigte Flüssigkeit erschien bei auffallendem Lichte schwarz, bei durchfallendem in dünnen Schichten sattblau und ähnelte in der Farbe der Lösung des Kupferoxydammoniaks. Das spec. Gew. derselben betrug 1,0107 und ihre Zusammensetzung war:

23,666	p.C. Kobaltchlorür.
76,334	„ Alkohol.
100,000	p.C.

Mit wasserfreiem Alkohol konnte man diese Lösung unbegrenzt verdünnen; die Blaufärbung war noch deutlich sichtbar bei dem Verhältniss von 1 Kobaltchlorür : 2500 Alkohol. Bei 1 : 10000 war die Flüssigkeit vollkommen farblos, aber beim Erwärmen trat sofort Bläuung ein, die beim Erkalten wieder verschwand.

Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser ging die Farbe der Lösung in Violett und dann in Roth über; dasselbe geschah beim Verdünnen mit gewöhnlichem wasserhaltigen Weingeist.

Diese Erscheinung gab Hoffnung für eine praktische Verwendung der alkoholischen Chlorkobaltlösung in der Titrirkunst.

Liess man aus einer Bürette die genannte blaue Lösung zu wasserhaltigem Alkohol tröpfeln, so verschwand das Blau beim Umschwenken des Glases, indem es in das gewöhnliche Roth der wässrigen Kobaltlösungen überging und nach genügendem Zusatze trat eine deutliche Violettfärbung der ganzen Flüssigkeit ein. Je mehr Wasser der Alkohol enthielt, desto mehr Kobaltlösung verbrauchte man und somit war Aussicht vorhanden, den Wassergehalt von Flüssigkeiten mittelst einer alkoholischen Chlorkobaltlösung maassanalytisch bestimmen zu können.

Die Untersuchungen, welche, um diese Vermuthung zu constatiren, angestellt wurden, haben ergeben, dass diess in der That möglich sei, wenn auch mit gewissen Beschränkungen.

Will man die alkoholische Lösung des Kobaltchlorürs als Titer benutzen, so sind zunächst folgende Regeln zu beobachten:

1) Man darf die Kobaltlösung nicht in voller Concentration anwenden, sondern es muss ihr so viel wasserfreier Alkohol zugesetzt werden, dass der Gehalt auf 5—10 p.C. Kobaltchlorür sinkt. Ist die Lösung zu concentrirt, so färbt sich beim Titriren die Flüssigkeit sehr dunkel und die Beendigung der Reaction ist dann undeutlich zu erkennen.

2) Man muss das Auge an einen gewissen Farbenton gewöhnen, bei dessen Erreichung man den Versuch als beendigt ansieht und mit dem Zutröpfeln des Titers aufhört. Man wählt als solchen zweckmässig den Punkt, bei welchem das Violett der Flüssigkeit einen Stich ins Blaue zeigt, und um diess deutlicher erkennen zu können, stellt man das Glas auf eine weisse Unterlage.

Zu grösserer Sicherheit kann man auch die bei Prüfung des Titers erhaltene violette Lösung als normal gefärbt annehmen und mit derselben alle übrigen Titrirungen vergleichen.

3) Es ist fernerhin rathsam, möglichst gleiche Quanten der zu titrirenden Flüssigkeiten anzuwenden. Nimmt man zur Wasserbestimmung ein Mal wenig, das andere Mal mehr von dem betreffenden Fluidum, so täuscht man sich sehr leicht im Eintritt der Endreaction. Je nach dem Wassergehalte der Substanz genügen 5—10 Grm. zur Untersuchung; um diese abzuwägen, füllt man sie in ein Proberöhrchen mit Spritzflaschenvorrichtung; die Spitze des Ausflussrohrs zieht man recht fein aus, an das zum Blasen bestimmte Rohr steckt man ein kleines Chlorcalciumrohr zum Trocknen der eingeblasenen Luft.

Durch vorsichtiges Blasen führt man dann die Flüssigkeit in ein auf der Wage stehendes tarirtes Bechergläschen über, so lange bis deren Zunge einspielt.

Gewährt nun auch die maassanalytische Bestimmung des Wassers durch alkoholische Kobaltlösung keine absolut genauen Resultate, so sind diese doch ziemlich annähernd und nicht ohne Werth bei Darstellung organischer Körper

flüssiger Natur, deren Reinheit und Wasserlosigkeit meist specifisches Gewicht und Siedepunkt beweisen müssen.

Diess mögen einige Beispiele zeigen:

5 Grm. Glycerin mit einem Gehalte von 12 p.C. Wasser erforderten 3,1 C.C. einer Kobaltlösung, von welcher 1 C.C. = 0,22 Grm. Wasser violblau färbte. Also gefunden = 13,6 p.C. HO.

5 Grm. Glycerin mit 37 p.C. Wasser erforderten = 9,0 C.C. desselben Titers. Gefunden = 39,6 p.C. HO.

5 Grm. Glycerin mit 52 p.C. Wasser erforderten 12,0 C.C. Kobaltlösung. Gefunden = 52,8 p.C. HO.

5 Grm. Aldehyd mit 75 p.C. Wasser erforderten 16,8 p.C. Kobaltlösung. Gefunden = 73,9 p.C. HO.

5 Grm. Blausäure mit 90,8 p.C. Wasser erforderten 20,9 C.C. des Titers. Gefunden = 91,9 p.C. HO.

Die maassanalytische Bestimmung des Wassers im Alkohol ist nur bis zu einem gewissen Grade ausführbar. Je ärmer nämlich der Alkohol an Wasser ist, desto unrichtiger wird dessen Bestimmung. Man verbraucht dann verhältnissmässig zu wenig Kobaltlösung. In Alkohol, welcher mehr als 25 p.C. Wasser enthält, bleiben die Bestimmungen noch richtig, in wasserärmeren aber tritt die Blaufärbung zu zeitig ein und der Fehler wächst mit der Verringerung des Wassergehaltes.

So wurden gefunden in

Alkohol	mit	90	p.C.	Wasser	= 90,8 p.C.
„	„	80	„	„	= 81,0 „
„	„	70	„	„	= 69,9 „
„	„	60	„	„	= 60,5 „
„	„	50	„	„	= 48,9 „
„	„	40	„	„	= 40,2 „
„	„	30	„	„	= 29,1 „
„	„	25	„	„	= 22,1 „
„	„	20	„	„	= 15,0 „
„	„	15	„	„	= 8,2 „
„	„	10	„	„	= 3,8 „
„	„	5	„	„	= 1,1 „
„	„	2	„	„	= Reaction nicht mehr zu erkennen.

Das Titriren des Wassers mittelst alkoholischer Kobaltchloridlösung lässt sich nur auf Körper anwenden, welche in Alkohol löslich sind. Auch ist es selbstverständlich, dass der Wassergehalt von Flüssigkeiten, welche chemisch auf das Kobaltchlorür wirken, nicht nach dieser Methode bestimmt werden kann. Alkalische Lösungen, welche das Kobaltoxydul fällen, starke Säuren, welche dadurch, dass die Affinität des Wassers zu ihnen grösser ist, als zum Kobaltchlorür, sich ähnlich verhalten würden, wie wasserarmer Alkohol, kann man nicht auf die beschriebene Weise untersuchen. Für derartige Flüssigkeiten ist jedoch eine Wasserbestimmung auch nicht nöthig, da es zweckmässiger ist, in ihnen nicht den Gehalt an Wasser, sondern den an wirksamen Stoff zu ermitteln und hierzu ist die Wissenschaft reichlich mit guten und zuverlässigen Methoden versehen.

Doch dürfte die alkoholische Lösung des Kobaltchlorürs vielfacher Anwendung in der organischen Chemie fähig sein, sei es als einfaches Reagens auf Wasser oder als Titer zur Ausführung quantitativer Bestimmungen.

Vor Allem ist das alkoholische Chlorkobalt als Mittel zu empfehlen, geringe Wassermengen in Flüssigkeiten nachzuweisen; es genügt eine ausserordentlich geringe Wassermenge, einen Tropfen der blauen Lösung roth zu färben.

Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel, Juli 1863.

XXXVI.

Ueber die Kobaltsäure.

Von

Dr. **Clemens Winkler.**

Die Vermuthung, dass eine Kobaltsäure existire, ist schon vielfach ausgesprochen worden und besonders hat Fremy durch die Beschreibung seiner Oxykobaltiaksalze derselben Wahrscheinlichkeit gegeben.

Obgleich man nun von der Zusammensetzung genannter Salze ebensogut auf das Bestehen eines Superoxyds, wie auf das einer Säure schliessen konnte, so bewies dieselbe doch mit Sicherheit, dass das Kobalt auf einen höheren Grad der Oxydation gebracht werden könne, als wir ihn im Kobaltoxyd (Co_2O_3) kennen.

Ein Zufall liess mich bereits im Jahre 1858 die Kobaltsäure entdecken, ohne dass ich jedoch damals ihre wahre Natur erkannt hätte. In der Absicht, Stickstoffkobalt darzustellen, erhitzte ich Kobaltoxydul in Ammoniakgas und erhielt dabei schwammiges Kobaltmetall, welches ich, um es auf einen Stickstoffgehalt zu prüfen, mit einer Lösung von kaustischem Kali erhitzte. Hierbei erhielt ich keine Ammoniakentwicklung, wohl aber bemerkte ich mit Erstaunen, dass sich ein Theil des Kobalts zu einer prächtig dunkelblauen Flüssigkeit gelöst hatte. Ich ermittelte ferner, dass auch durch Reduction in Wasserstoff dargestelltes Kobalt, beim Kochen mit Aetzkali die blaue Lösung gebe und dass ebenso die verschiedenen Oxyde des Kobalts ein gleiches Verhalten, jedoch in schwächerem Grade als das Metall zeigten.

Ich hielt diese Erscheinung damals in einer Löslichkeit des Kobaltoxyduls in kaustischem Kali begründet und vermuthete, dass möglicherweise die Einwirkung organischer Stoffe dieselbe hervorgerufen haben könnte.

Es stellte sich jedoch heraus, dass Aetzkali, welches zuvor längere Zeit im Silbertiegel geschmolzen worden war, dasselbe Verhalten gegen metallisches Kobalt zeige und dass andererseits das absichtliche Zubringen organischer Stoffe die Lösungsfähigkeit des Kobalts eher vermindere, als vermehre.

Im Jahre 1863 nahm ich die früher gemachte Beobachtung von Neuem auf, stellte grössere Quantitäten der fraglichen blauen Lösung dar, begann Verhalten und Eigenschaften derselben näher zu studiren und wurde hierdurch zu der Gewissheit geführt, dass ich es mit einer Lösung von *kobaltsaurem Kali* zu thun habe.

Die Erscheinungen, welche diese Annahme motiviren, sollen in Nachfolgendem besprochen werden. Sie sind so

charakteristisch, dass ein Zweifel über das Bestehen der Kobaltsäure wohl nicht mehr aufkommen kann.

Um sich eine Lösung von kobaltsaurem Kali zu bereiten, kocht man feinzertheiltes, schwammiges Kobaltmetall mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali. Das Kobaltmetall kann man auf beliebige Weise darstellen. Ich fand es am bequemsten, reines Kobaltoxydul (FFKO der Blaufarbenwerke) mit 10 bis 12 p.C. Stärkemehl auf's Innigste zu mengen und in einem bedeckten und lutirten Tiegel, mit grober Holzkohle überschichtet, einer einstündigen mässigen Rothglühhitze auszusetzen. Das reducirte Kobalt bildet dann einen zusammenhängenden Schwamm, der sich unter dem Pistill leicht zu einem zarten Pulver zerdrücken lässt. In diesem Zustande ist das Kobalt sehr geeignet, mit Kali die blaue Lösung zu bilden. Eben so gut kann man dasselbe aber auch durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul oder durch Reduction von Kobaltoxydul mittelst Wasserstoff darstellen, nur muss man darauf achten, keine zu starke Hitze anzuwenden, weil sonst Sinterung eintritt und der Schwamm sich beim Zerreiben zu dichten Blättchen zusammendrückt.

Das nach einer dieser Weisen dargestellte Kobalt bringt man in einen Kolben, giebt auf dasselbe ohngefähr das gleiche Gewicht trocknen Aetzkali's und fügt (ca. das Dreifache vom Gewichte des Kobalts) kaltes, oder auch warmes Wasser zu. Sodann erhitzt man zum Kochen und unterhält dieses so lange, bis über dem Rückstande eine satt dunkelblaue Lösung steht. Nach erfolgtem Abklären giesst man diese ab und filtrirt sie noch heiss durch Asbest. Das im Rückstande verbliebene Kobalt giebt bei einem zweiten Kochen mit Aetzkali wiederum eine blaue, aber bedeutend schwächer gefärbte Lösung. Jedoch ist es rathsamer, zur Darstellung von kobaltsaurem Kali stets frischbereitetes Kobaltmetall zu verwenden und nur eine Auskochung zu machen.

Die Bildungsweise der Kobaltsäure ist fast räthselhaft zu nennen und besonders merkwürdig erscheint es, dass vorzugsweise *metallisches* Kobalt, unter Einfluss einer concentrirten Kalilösung, sich auf seine höchste Stufe der Oxy-

dation begiebt. Bei Anwendung von Oxyden tritt die Blaufärbung in weit geringerem Grade ein.

In der Voraussetzung, dass die Gegenwart sauerstoffabgebender Körper die Bildung von Kobaltsäure steigern müsse, fügte ich mehrmals beim Kochen von Kobalt mit Kali Baryumsuperoxyd zu, oder leitete auch direct Sauerstoffgas ein: doch blieb diess ohne allen merklichen Erfolg. Es kann wohl nicht anders sein, als dass das metallische Kobalt vom Kali disponirt wird, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich in Säure zu verwandeln.

Das kobaltsaure Kali kann nur bei grossem Kaliüberschuss sich bilden und bestehen. Es lässt sich dann ziemlich weit abdampfen, ohne sich zu zersetzen; beim Eintrocknen der Lösung aber scheidet sich schwarzes Oxyd ab und die Säure ist zerstört.

Verdünnt man eine concentrirte Lösung von kobaltsaurem Kali mit viel Wasser, so verschwindet die Färbung und es scheidet sich ein durchscheinender, kaum gefärbter Niederschlag ab, der nach längerem Stehen zu dichtem Kobaltoxydulhydrat wird. Die überstehende Flüssigkeit enthält bedeutende Mengen Sauerstoff und bläut nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure Jodkaliumstärkekleister auf das Lebhafteste.

Lässt man eine Lösung von kobaltsaurem Kali an der Luft, oder in verschlossenen Gefässen stehen, so bedecken sich Boden und Wände des Gefässes mit einer braunen Haut von Kobaltoxydhydrat und nach 1 bis 2 Tagen ist die Flüssigkeit völlig entfärbt. Die Zersetzung der Lösung erfolgt auch in zugeschmolzenen Röhren und zwar um so rascher, je schwächer dieselbe ist; sie kann nach Umständen in Zeit von wenigen Stunden vor sich gehen. Auch in diesem Falle findet sich in der zersetzten Flüssigkeit ein bemerkenswerther Sauerstoffgehalt, welcher darin entweder in freiem Zustande, oder, was wahrscheinlicher sein möchte, als Kalium- oder Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist.

Beim Neutralisiren der blauen Lösung mit irgend einer Säure wird Kobaltoxydulhydrat als gelatinöser Niederschlag gefällt. Es entwickelt sich hierbei Sauerstoffgas, gleichzei-

tig aber scheint auch Wasserstoffsuperoxyd zu entstehen, da die Flüssigkeit Jodkaliumstärke bläut. Die alkalische Lösung von kobaltsaurem Kali verträgt einen ziemlich starken Zusatz von Säure, ehe die blaue Farbe verschwindet; je mehr man aber das freie Kali abstumpft, desto leichter und schneller erfolgt hinterher die Zersetzung.

Uebersättigt man das kobaltsaure Kali mit Chlorwasserstoffsäure, so macht sich sogleich ein durchdringender Chlorgeruch bemerklich und es entsteht eine rothe Lösung von Kobaltchlorür, aus welcher kohlensaures Natron Kobaltoxydhydrat abscheidet.

Lässt man durch die blaue Flüssigkeit Kohlensäure streichen, so schlägt sich unter Entfärbung und gelinder Sauerstoffentwicklung blassrothes, kohlensaures Kobaltoxydul nieder.

Zink fällt aus der Lösung krystallinische Metallflitter von Kobalt; Phosphor scheidet, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff (vom freien Kali herrührend) schwarzes Phosphorkobalt ab.

Die Oxydationserscheinungen, welche das kobaltsaure Kali hervorzubringen vermag, zeigen sich jederzeit erst dann, wenn der zu oxydirende Körper mit so viel Säure in Berührung kommt, dass bei Zusatz der blauen Lösung das in dieser vorhandene freie Kali völlig gebunden wird.

Versetzt man z. B. Jodkaliumlösung mit alkalischem kobaltsauren Kali, so tritt keine Veränderung ein; fügt man aber hinreichend verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so wird augenblicklich Jod in Freiheit gesetzt. Dasselbe erfolgt, wenn man die Jodkaliumlösung zuvor sauer macht und dann das kobaltsaure Kali zubringt.

Indigolösung, vorher stark angesäuert und sodann mit kobaltsaurem Kali versetzt, zeigt sich nach wenigen Secunden entfärbt. Als eine Auflösung von Ferrocyankalium erst mit Salzsäure und dann mit kobaltsaurem Kali vermischt wurde, entstand eine Flüssigkeit, welche Eisenchlorid nicht mehr bläute; dagegen gab dieselbe mit schwefelsaurem Eisenoxydul sogleich eine tiefblaue Fällung. Das Ferrocyankalium war also in Ferridcyankalium übergegangen.

Führt man in die Lösung des kobaltsauren Kalis einen Strom von schwefliger Säure ein, so zeigt sich zunächst keine Reaction, weil das vorhandene freie Kali das Gas sofort absorbirt. Bei längerem Einleiten aber tritt Trübung und Entfärbung ein und man erhält zuletzt schwefelsaures Kobaltoxydul.

Von Interesse ist die Wirkung des Chlorgases auf die blaue Lösung.

Als Chlor in kobaltsaures Kali geleitet wurde, trat sehr bald Abscheidung von braunschwarzem Kobaltoxydhydrat ein und die Wandungen des Glases bedeckten sich mit unzähligen kleinen Gasbläschen. Nach und nach aber wurde die Gasentwicklung so stark, dass sie heftiges Aufschäumen verursachte, welches eine Zeit lang anhielt, sich dann plötzlich verminderte und endlich aufhörte. Mit der Gasentwicklung endete auch die Absorption des Chlors und die Zersetzung war vorüber.

Das Gas, welches sich hierbei in so grosser Menge entwickelt, ist reines Sauerstoffgas und diese Thatsache brachte mich zuerst auf den Gedanken, dass die blaue, alkalische Kobaltlösung die vielgesuchte Kobaltsäure enthalten müsse.

Durch Messung des durch Chlor ausgetriebenen Sauerstoffs und durch Bestimmung des rückständigen Kobalts hoffte ich einen Schluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Kobaltsäure zu ziehen, allein der Mangel an den nöthigen Messapparaten benahm mir die Möglichkeit, diese Operation mit Genauigkeit auszuführen. Als ich 15 C.C. einer mässig concentrirten Lösung von kobaltsaurem Kali in einem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat mit Chlorgas behandelte und den sich entwickelnden Sauerstoff in einer graduirten Röhre über verdünnter Kalilösung auffing, erhielt ich 284 C.C. reines Sauerstoffgas. Dieser Versuch war indess zu roh, um aus dem dabei erhaltenen Resultate eine sichere Folgerung ableiten zu können; ich strebte desshalb danach, ein zweckmässigeres Verfahren zur Untersuchung der Kobaltsäure auszumitteln und fand dieses in der Reaction, welche die schweflige Säure mit dem kobaltsauren Kali giebt.

In eine bestimmte, in einem Kolben befindliche Quantität der *frischbereiteten* blauen Lösung wurde *sorgfältig gewaschene* schweflige Säure bis zu erfolgter Zersetzung eingeleitet. Zu der rothgewordenen Flüssigkeit wurde tropfenweise und unter möglichster Vermeidung alles Aufschäumens und Spritzens, verdünnte Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so lange, bis das in Menge vorhandene schwefligsaure Kali zerlegt und überschüssige Chlorwasserstoffsäure zugegen war. Hierauf wurde zur Austreibung der schwefligen Säure langsam erwärmt. Als die Flüssigkeit den stechenden Geruch gänzlich verloren hatte, spülte ich sie in eine Porcellanschale und verdampfte sie im Wasserbade zur Trockne. Die erhaltene Salzmasse wurde in viel heissem Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt, welcher mit grösster Sorgfalt ausgewaschen worden war und sich nach dem Glühen als *völlig rein* erwies, gab die Quantität der gebildeten Schwefelsäure und somit die Menge Sauerstoff an, welche das in der Lösung gewesene Kobalt abgegeben hatte, um in den Zustand des Oxyduls überzugehen. Das Kobalt wurde in gewöhnlicher Weise aus dem Filtrate abgeschieden und als Metall gewogen.

Nach diesem Verfahren wurden drei Analysen und zwar jede mit anderer Lösung ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten:

Nr. I.

20 C.C. blaue Lösung gaben		0,3350	Grm.	BaO,SO_3
„ „ „ „ „		0,0189	„	Co
0,3350 Grm. BaO,SO_3 entsprechen		0,1151	„	SO_3
„ „ „ „		0,0921	„	SO_2
	Differenz	0,0230	Grm.	O.
0,0189 Grm. Co = 0,0240 CoO	=	0,0051	„	O.
	Summa	0,0281	Grm.	O.

Gefunden = 0,0189 Grm. Co oder 40,217 p.C. Co
0,0281 „ O „ 59,783 „ O.
0,0470 100,000

Nr. II.

100 C.C. blaue Lösung gaben	1,3230	Grm.	BaO,SO_3
" " " " "	0,0915	"	Co
1,3230 Grm. BaO,SO_3 entsprechen	0,4545	"	SO_3
" " " "	0,3637	"	SO_2
Differenz	0,0908	Grm.	O.
0,0915 Grm. Co = 0,1163 CoO	0,0248	"	O
Summa	0,1156	Grm.	O

Gefunden = 0,0915 Grm. Co oder 44,208 p.C. Co
0,1156 " O 55,792 " O.
0,2071 100,000

Nr. III.

70 C.C. blaue Lösung gaben	1,0980	Grm.	BaO,SO_3
" " " " "	0,0683	"	Co
1,0980 Grm. BaO,SO_3 entsprechen	0,3772	"	SO_3
" " " "	0,3019	"	SO_2
Differenz	0,0753	Grm.	O.
0,0683 Grm. Co = 0,0868 CoO =	0,0185	"	O
Summa	0,0938	Grm.	O

Gefunden = 0,0683 Grm. Co oder 42,134 p.C. Co
0,0938 " O 57,866 " O
0,1621 100,000

Diese drei, genügend übereinstimmenden Analysen führen auf die Formel CoO_5.

			Gefunden.		
	At. Gew.	Berechn.	I.	II.	III.
Co =	29,5	42,446	40,217	44,208	42,134
5O =	40,0	57,554	59,783	59,792	57,866
CoO_5 =	69,5	100,000	100,000	100,000	100,000

Sonach zeigt die Zusammensetzung der Kobaltsäure mit derjenigen der Säuren des Chroms, Mangans u. Eisens keine Analogie, wie man hätte vermuthen können; dass die Verbindung jedoch in der That existirt, dürfte bei Erwägung der, in Vorstehendem gemachten Mittheilungen keinem Zweifel mehr unterliegen.

XXXVII.

Zur Kenntniss über die Zusammensetzung des Amphibols.

Ob die jüngst von Rammelsberg für die Hornblende als wahrscheinlichste aufgestellte Formel, wonach der Sauerstoffgehalt der Basen zu dem der Säuren im Verhältniss von 1 : 2 steht, sich auch an dem Tremolith von Fahlun und an den noch nicht untersuchten Hornblenden von Långbanshytta und Orijärfvi (Finland) bewähre, hat A. Michaelson an Exemplaren aus dem Stockholmer Reichsmuseum geprüft (Oefversigt af Akad. Förhandl. XX. p. 195).

Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt. Aus der mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossenen Masse fällte man in dem von der Kieselsäure auf gewöhnliche Art befreiten Filtrat Eisen, Thonerde und Mangan durch Schwefelammon, trennte die beiden ersteren vom letzteren durch essigsaures Natron und bestimmte in dem Gewicht der geglühten Oxyde des Eisens und Aluminiums nach der Lösung in schmelzendem schwefelsauren Kali, dann in Wasser, Salzsäure unter Zusatz von Zink, das Eisen durch Titrirung mit übermangansaurem Kali.

Die Alkalien wurden nach Aufschliessen einer Sonderprobe mit Fluorwasserstoff als Sulfate gewogen und durch wiederholtes Glühen mit Salmiak in Chloride übergeführt. Die Magnesia wurde von den Alkalien durch kohlensaures Ammoniak getrennt. Eisenoxydul bestimmte man nach dem Aufschluss mit Borax titrirend. Der bei der Prüfung der Kieselsäure mit kochender Sodalösung bleibende Rückstand wurde mit Flussäure behandelt und für sich analysirt.

Tremolith von Fahlun. Blassgrüne, halbdurchscheinende Prismen, eingewachsen in Talkschiefer. Spec. Gew. = 2,99.

Bei der Prüfung einer kleinen mit Fluorwasserstoff gelösten Menge im Spectralapparat zeigte sich nur eine schwache Natronreaction, sonst keine andere der Alkalien. Die Zusammensetzung war in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Glühverlust	0,20		
Fluor	0,35		
Kieselsäure	57,32	28,21	28,71
Thonerde	1,09	0,50	
Magnesia	24,70	9,88	14,19
Kalk	13,61	3,88	
Eisenoxydul	1,18	0,26	
Manganoxydul	0,85	0,17	

Darnach ist das Mineral ein neutrales Silicat (nach Rammelsberg's Ausdrucksweise ein Bisilicat) von Kalk und Magnesia nach der Formel $\dot{C}a\ddot{S}i + 3.\dot{M}g\ddot{S}i$.

Hornblende von Långbanshytta. Kurze durchsichtige Prismen von 3,09 spec. Gew. und Härte = 5. Lichtbraun, eingewachsen in körnigem Kalk. Schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr unter Aufkochen zu einem grauen Glas. Mit Soda Manganreaction, in Phosphorsalz farblos löslich unter Skelettbildung.

Nach Behandlung mit Essigsäure gab das Mineral im Mittel aus zwei Analysen:

		Sauerstoff.	
Glühverlust	0,12		
Kieselsäure	54,15	28,13	28,37
Thonerde	0,52	0,24	
Magnesia	20,18	8,07	13,80
Kalk	6,06	1,73	
Eisenoxyd	1,77	0,53	
Eisenoxydul	2,80	0,62	
Manganoxydul	5,09	1,05	
Kali	6,37	1,08	
Natron	2,77	0,71	

Zusammensetzung: $\dot{C}a\ddot{S}i + 2\left[\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{M}n\end{matrix}\right\}\ddot{S}i\Big]$.

Im Aussehen und Löthrohrverhalten hat dieses Mineral die grösste Aehnlichkeit mit dem Kokscharowit vom Baikalsee. Vielleicht sind beide identisch.

Hornblende von Orijärfvi. Dunkelgrüne an den Kanten durchsichtige Prismen von 3,03 spec. Gew., eingewachsen im Talkschiefer. Brennt sich vor dem Löthrohr weiss und schmilzt nur im heftigsten Feuer an den Kanten zu einem weissen Glas.

Das Mittel aus mehreren Analysen war:

		Sauerstoff.	
Glühverlust	1,02		
Kieselsäure	55,01	28,55	29,33
Thonerde	1,69	0,78	
Magnesia	23,85	9,54	
Kalk	13,60	3,88	
Eisenoxyd	0,56	0,16	
Eisenoxydul	3,46	0,76	14,62
Manganoxyul	0,51	0,10	
Kali	0,38	0,06	
Natron	0,48	0,12	

Die Formel ist demnach $\dot{C}a\ddot{S}i + 2.\dot{M}g\ddot{S}i$.

XXXVIII.

Analyse des Cerins von Bastnäs.

Durch die Untersuchungen Scheerer's ist die Identität des von Hisinger zuerst analysirten Cerins (von Bastnäs) mit dem Allanit nicht ausser Zweifel gesetzt, obwohl die Isomorphie beider unter einander und mit dem Epidot und Orthit von Kokscharoff, Hermann und G. Rose nachgewiesen ist. Die Abweichungen in den analytischen Resultaten von denen Hisinger's sucht Scheerer bei seinen Versuchen in der gleichzeitigen Anwesenheit des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd. Diese beiden hat aber Scheerer nicht genau bestimmt und darum hat P. T. Cleve (Oefvers. af Akad. Förh. XIX. 1862. p. 425) eine neue Analyse des Cerins ausgeführt.

Die angewandte Probe war schwarz, blättrig krystallinisch, von 4,108—4,103 spec. Gew. bei 20° C. und wurde durch Schmelzen mit Boraxglas in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossen. Nach geschehener Lösung in verdünnter Salzsäure titrirte der Verf. mit übermangansaurem Kali und erhielt 12,94 und ein anderes Mal 12,45 p.C. Eisenoxydul. Zur Ermittelung des Ceroxydulgehaltes (Lanthan und Didym) benutzte der Verf. die Eigenschaft der Cer-

[illegible]

[illegible] Zwei ... [illegible]

[illegible]

[illegible] die Formel [illegible] mit welcher auch die von Bergemann [illegible] analysirten [illegible] von New-York überein- [illegible] erscheint der [illegible] den Her- [illegible] und der von Rammelsberg analy- [illegible] Orthit [illegible] die Formel 3 $\dot{R}_3\ddot{S}i$ — $\ddot{R}_2\dddot{S}i_3$ zu be- [illegible] Orthit von Norhammer spricht selbst [illegible] Orthiten nach der Formel 2 $\dot{R}_3\ddot{S}i$ [illegible] dagegen ist Scheerer's Formel 3 $\dot{R}_3\ddot{S}i$ — 2 $\ddot{R}\ddot{S}i$ [illegible] erhalten, wenn man den analytischen Da- [illegible] gewaltigen Zwang anthun will.

XXXIX.

Analyse einer rothen Kreide.

Auf einem Gute in Norfolk hat man mehrere Sorten rothen Kreide gefunden, welche A. H. Church untersucht (Journ. Chem. Soc. [2.] I. 79); einige derselben

aren so hart, dass sie selbst in einem eisernen Mörser hwer zu zerkleinern waren, andere besassen die Consienz der weichsten Eisenocker; ihr Farbenton wechselte n einer Rehfarbe bis zum tiefsten Ziegelroth. Die harten eren enthielten 31,2 bis 36,9 p.C. wasserfreies Eisenoxyd, ährend die blassrothen Sorten, die nicht härter als gehnliche weisse Kreide waren, nicht mehr als 4,1 bis ,73 p.C. enthielten.

Der Verf. fand bei der Untersuchung dieser Substanz, ss eine zweistündige Einwirkung einer Temperatur, bei elcher Zinn schmilzt, auf die feingepulverte Kreide durchs nicht ausreichte, alles Wasser, welches sie enthielt zu tfernen. Calvert Clapham, der gleichfalls eine Analyse ner rothen Kreide veröffentlicht hat (Chem. News. vol. VI. ec. 27. 1862), findet in den untersuchten Sorten kein asser, obwohl seine übrigen Zahlen mit denen des Verf. eilweise ziemlich übereinstimmen. Clapham findet für ne rothe und weisse Kreide folgende Zusammensetzung:

	Rothe Kreide.	Weisse Kreide.
Kohlensaure Kalkerde	80,04	95,80
Schwefelsaure Kalkerde	0,10	Spur
Eisenoxyd	9,60	1,08
Thonerde	1,42	0,52
Magnesia	—	0,48
Kieselsäure	9,28	2,28
Manganoxyd	Spur	0,11
	100,44	100,27

Der Verf. giebt folgende Analysen:

	I.	II.	III.
Kohlensaure Kalkerde	44,75	50,07	65,03
Eisenoxyd	36,90	31,20	12,73
Thonerde	0,18	nicht	nicht best.
Kieselsäure	0,72	best.	2,21
Schwefelsaure Kalkerde	0,04	0,075	0,15
Kohlensaure Magnesia	0,35		
Manganoxyd	Spur		
Chlornatrium	0,03	nicht bestimmt	
Wasser	16,41		
Andere Substanzen u. Verlust	0,62		
	100,00		

Analyse I. und II. bezieht sich auf die harten, dunklen ieren; III. auf eine der weicheren, hellrothen Sorten.

Keine der vom Verf. analysirten Sorten enthielt mehr als 2,25 p.C. Kieselsäure.

Diese Thatsache, sowie die Anwesenheit einer nur geringen Menge Thonerde scheint nach dem Verf. gegen die Ansicht des Prof. Phillips zu sprechen, dass das Eisenoxyd in der Kreide von der Zersetzung des Glaukonit oder Augit herstammt.

Das in der rothen Kreide anwesende Eisenoxyd kann nach des Verf. Ansicht nicht von oxydirten Schwefelkiesen herstammen, denn einmal hat er in den untersuchten Sorten niemals auch nur $\frac{1}{10}$ p.C. schwefelsaure Kalkerde entdeckt; andererseits enthielt das Wasser einer benachbarten Quelle, welches das Lager, in dem die fragliche Substanz sich befindet, durchsickert, nur eine äusserste Spur von Schwefelsäure: denn obwohl diess Wasser in der Gallone 25,05 Grains feste Substanzen enthielt (wovon 16,155 Grains $\dot{C}a\ddot{C}$, 9,74 Grains $\dot{M}g\ddot{C}$ und 0,913 Grains $\dot{F}e\ddot{C}$) war in diesem Rückstand die Schwefelsäure kaum nachweisbar.

Als der Verf. eine Sorte der rothen Kreide, die ziemlich reich an Eisenoxyd war, fein pulverisirte und stark glühte, erlitt sie eine merkwürdige Farbenveränderung, indem sie ein dunkles Salbeigrün annahm. War aber das Eisenoxyd verglichen mit der kohlensauren Kalkerde in grösserer Menge vorhanden, als 4 Th. des ersteren auf 9 Th. der letzteren, so war die Farbe braun und der grüne Ton nicht sichtlich. Diese Beobachtung verbunden mit der Thatsache, dass die grüne Substanz, die aus dem Glühen des Sesquioxyds mit Kreide resultirt, kaum dazu gebracht werden kann, irgend Etwas von der verlorenen Kohlensäure wieder zu absorbiren, veranlasst den Verf. zu der Annahme, dass unter diesen Umständen eine Verbindung von Eisenoxyd mit Kalkerde gebildet wird, der der Verf. nach Resultaten einiger nicht näher erwähnter synthetischer Versuche die Formel $\dot{C}a_6\ddot{F}e_2$ vindicirt.

XL.

Ueber einige neue Verbindungen des Schwefelcyanquecksilbers mit anderen Rhodanmetallen.

Darüber theilt P. T. Cleve folgendes mit (Oefvers. af Akad. Förhandl. XX. 1863. p. 9).

Quecksilberrhodanid-Kobaltrhodanür. Neben der gelben Verbindung $2.HgCy + CoCyS_2 + 4\dot{H}$, welche beim Zusammenmischen der Lösungen des Cyanquecksilbers und Rhodankobalts sich bildet, entsteht bisweilen ein blaues sehr schwer lösliches Doppelsalz von Kobalt-Queksilberrhodanid. Dieses erhält man auch durch directe Vereinigung der beiden einzelnen Salze, und wenn das Quecksilberrhodanid in hinreichender Menge angewendet war, ist die überstehende Lösung nicht roth gefärbt. Setzt man zu einer mit Rhodanwasserstoffsäure angesäuerten Kobaltrhodanürlösung Cyanquecksilber vorsichtig hinzu, so scheiden sich unter Entwickelung von Blausäure kleine glänzende indigblaue vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung aus. Sie sind dieselbe Verbindung, welche besteht aus:

$$HgCyS_2 + CoCyS_2.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Hg	40,66	40,58
Co	12,19	12,09
S	26,01	26,27

Dieses Doppelsalz wird von Wasser und verdünnter Salzsäure nur sehr unbedeutend gelöst aber leicht von Salpetersäure und von chlorsaurem Kali nebst Salzsäure. Schwefelsäure zersetzt es unter Entwickelung von Schwefelblausäure, Ammoniak verwandelt es in ein schmutzig gelbes Pulver. Es ist wasserfrei und luftbeständig, auch bis 120° unveränderlich.

Zur Scheidung des Kobalts vom Nickel kann diese Verbindung nicht benutzt werden, obwohl die entsprechende Nickelverbindung ziemlich leicht löslich ist, aber die Schwerlöslichkeit des Kobaltsalzes ist nicht gross genug, um für

quantitative Bestimmungen befriedigende Trennung zu leisten.

Schwefelcyanquecksilber-Eisenrhodanür. Ueberlässt man ein Gemisch von Quecksilberrhodanid und Eisenchlorür unter der Luftpumpe der Krystallisation, so erhält man ein braunes krystallinisches Pulver, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und luftbeständig. Bei 100° verliert es nur hygroskopisches Wasser und besteht aus $HgCyS_2 + FeCyS_2$.

		Berechnet.
Hg	40,92	40,99
Fe	11,51	11,47
S	26,35	26,22

Quecksilber-Zink-Rhodanid. Beim Zusammenmischen von Quecksilberrhodanidlösung mit einem Zinksalz bildet sich sofort ein weisser, schwerer Niederschlag, der aus mikroskopischen federartigen Krystallaggregaten besteht. Er ist luftbeständig, löst sich kaum in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure und frisch dargestellt auch in warmer concentrirter Rhodankaliumlösung.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist:

$$HgCyS_2 + ZnCyS_2.$$

		Berechnet.
Hg	40,43	40,24
Zn	12,97	13,08
S	25,52	25,75

Nickel-Quecksilberrhodanid erhält man durch Vermischen der beiden einzelnen Salze nach einiger Zeit in himmelblauen kleinen Nadeln, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser lösen, luftbeständig sind und bei 120° ihren Wassergehalt verlieren. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist $HgCyS_2 + NiCyS_2 + 2\dot{H}$.

		Berechnet.
Hg	37,85	38,03
Ni	11,08	11,02
$\dot{H}$	7,12	6,84
S	24,40	24,32

XLI.

Chemisch-technische Mittheilungen aus dem technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums zu Zürich.

Mitgetheilt von

Prof. **Bolley.**

1) Ueber die Zusammensetzung der beiden rothen Krapp-Pigmente, ihre Stellung zur Naphtylreihe, und die Versuche, das eine derselben in das andere umzuwandeln.

Meines Wissens sind für das *Alizarin* und das *Purpurin* die von Wolff und Strecker in Folge ihrer vortrefflichen Untersuchung*) aufgestellten Formeln, gegenwärtig allgemein angenommen.

Das *Alizarin*, $C_{20}H_6O_6$, dessen Zusammensetzung am genauesten einerseits von E. Schunck**), andererseits von Debus***) untersucht wurde, erhielt von ersterem die Formel $C_{14}H_5O_4$, von letzterem $C_{30}H_{10}O_9$. Die Veränderung, die Wolff und Strecker an derselben vornahmen, und gegen welche sich Schunck†) später ausdrücklich verwahrt hat, ist eine doppelte. Einmal wurde das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff als der gleichen Atomzahl beider entsprechend angenommen, das Alizarin also damit in die Gruppe der sogenannten Kohlenstoffhydrate versetzt. Man muss, den stricten Maasstab der Analysen anlegend und theoretische Erwägungen bei Seite lassend, sich veranlasst finden, der Meinung der beiden Chemiker beizutreten, die das Alizarin sehr gewissenhaft und genau untersucht haben und darin eine höhere Zahl Wasserstoffatome als Sauerstoffatome annehmen.

---

*) Ann. d. Chem. u Pharm. LXXV, 1.
**) Ebendas. LXVI, 174.
***) Ebend. LXVI, 356.
†) Ebendas. LXXXI, 336.

Das Mittel dreier Analysen

von Schunck	v. Debus ist,	während die Rechnung von Wolff u. Strecker ergiebt:
C = 69,12	68,97	C_{20} = 68,96
H = 4,01	3,79	H_6 = 3,45
O = 26,86	27,23	O_6 = 27,59

Der Wasserstoffüberschuss bei Schunck betrüge 0,56 und bei Debus 0,34 p.C. über den berechneten. Um zu dem gefundenen Wasserstoff die zur Wasserbildung nöthige Sauerstoffmenge zu haben, bedürfte es bei Schunck 32,08, bei Debus 30,32 p.C. Die Differenzen sind also ziemlich gross. Wolff und Strecker haben durch eine Elementaranalyse des Alizarins nur dessen Kohlenstoffgehalt zu 68,4 p.C. bestimmt, ihr Resultat ist daher für die vorliegende Frage nicht verwerthbar.

Wir wollen unterlassen, hier in diese Frage weiter einzutreten, unten wird jedoch diesen Verhältnissen nähere Betrachtung zuzuwenden sein.

Die andere Veränderung an den Formeln ist die Annahme von 20 Kohlenstoffatomen. Das Hauptmotiv hierzu lieferte offenbar die von Laurent und Gerhardt dann von Wolff und Strecker selbst mit grösserer Bestimmtheit gewonnene Erkenntniss der Identität der von Schunck entdeckten Alizarinsäure und der Phtalsäure. Aus der Analyse einiger salzartiger Alizarinverbindungen könnte diese Annahme in überzeugender Weise nicht abgeleitet werden, keine einzige dieser Verbindungen enthält 20 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Basis.

Die interessante von Strecker dargethane Beziehung zwischen Alizarin und Chlornaphtalinsäure, $C_{20}H_6O_6$ und $C_{20}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$, kann als Plausibilitätsgrund für die Richtigkeit der für das erstere angenommenen Formel nicht unterschätzt werden, obschon man seit der Kenntniss der Eigenschaften des von Roussin dargestellten sogenannten Naphtizarins ($C_{18}H_4O_8$), also eines Körpers von stark abweichender Zusammensetzung von der des Alizarins, auf gewisse Aehnlichkeiten der Reactionen kein zu grosses Gewicht mehr legen darf.

Hauptsächlich darum also, weil Alizarin mit Salpeter- Phtalsäure liefert, was sonst nur Naphtalin und einige

seiner Derivate thun, ist die Formel dieses Pigmentes jenen der Naphtylreihe angepasst worden.

Neben Phtalsäure aber, so geht aus Schunck's Angaben hervor, der reines Alizarin der Wirkung der Salpetersäure unterwarf, während Laurent und Gerhardt sie nur auf Garancine einwirken liessen, bildet sich Oxalsäure.

Strecker drückt den Vorgang durch das Schema aus:

$$\underset{\text{Alizarin.}}{C_{20}H_6O_6} + 2.HO + O_8 = \underset{\text{Phtalsäure.}}{C_{16}H_6O_8} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8}.$$

Das *Purpurin*, dessen Zusammensetzung nach Debus im Mittel von 3 Analysen C = 66,40, H = 3,86 ist, und das die Formel $C_{18}H_6O_6$ erhielt, liefert nach Wolff und Strecker durch Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Phtalsäure und Oxalsäure. Die Bildung dieser beiden Säuren wird von den genannten Chemikern auf das Schema

$$\underset{\text{Purpurin}}{C_{18}H_6O_6} + HO + O_5 = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_{16}H_6O_8} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2HO_4}$$

zurückgeführt.

Es will mir scheinen, dass, so lange sich nicht eine absolute Nothwendigkeit von anderer Seite erweist, die Zahl der Kohlenstoffatome auf 18 zu setzen, ein Widerspruch darin liegt für das Alizarin, das Phtalsäure liefert, und weil es Phtalsäure liefert, den Kohlenstoffgehalt zu 20 Aeq., gleich dem des Naphtalin anzunehmen, für das Purpurin aber, das ebenfalls Phtalsäure liefert, eine Formel mit 18 Aeq. Kohlenstoff aufzustellen.

Es schien mir als der zunächst vorgezeichnete Weg, Licht über die Frage zu gewinnen, der, dass man die Richtigkeit obiger Schemata prüfe, nach welchen aus einem Aequivalent Alizarin (274) 2 Aeq. Oxalsäure, aus einem Aeq. Purpurin (262) aber nur 1 Aeq. Oxalsäure sich bilden müsste. Es würden so vom Alizarin $\frac{4}{20}$ des Kohlenstoffgehaltes = 20 p.C., vom Purpurin $\frac{2}{18}$ = 11,11 p.C. des Gesammtkohlenstoffgehaltes in die Kleesäurebildung eingehen.

Zu diesem Behufe wurden mehrere Grammen reinen Alizarins und Purpurins dargestellt, wozu als das geeignetste Material das sogenannte grüne Alizarin (*Alizarine verte*) und Purpurin des Handels erschienen, die nach der Methode von E. Kopp bereitet waren. Durch wiederholtes Auflösen

in Weingeist und Auskrystallisiren wurden Producte gewonnen, die zur Untersuchung erst dann verwendet wurden, nachdem man sich durch das bekannte Verhalten gegen Alaunlösung, gegen Alkalien und alkalische Erden überzeugt hatte, dass keine Beimischungen des einen Pigmentes im anderen im Spiele waren. Ich werde bei anderem Anlasse die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Reinigungsverfahren der sehr schätzenswerthen Kopp'schen für die directe Anwendung in der Färberei bestimmten Präparate besprechen.

Bei wiederholten Oxydationsversuchen mit diesen Substanzen überzeugte ich mich, dass es sehr wesentlich ist, nur verdünnte Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und eine 100° nicht erreichende Temperatur anzuwenden. Bei Unterlassen dieser Vorsicht findet zu heftige Kohlensäurebildung und entsprechende Verminderung der Oxalsäure statt. Die Präparate wurden in beinahe gleicher Quantität, nachdem sie gleich lang in einer Temperatur von 100° im Luftbad gestanden, abgewogen, in Kölbchen gebracht und diese auf demselben Wasserbade mit gleichen gemessenen Mengen Salpetersäure von angegebener Stärke, gleich lang erwärmt und mit möglichster Sorgfalt alle Einwirkungen für beide gleichgehalten, um Resultate zu erhalten, die mit Recht und Fug mit einander verglichen werden dürfen. Es wurde eine kleine gemessene Menge Salpetersäure zugegeben und nach einigen Stunden abgegossen, neue in gleicher Menge hinzugesetzt und wieder abgegossen u. s. f. etwa 6 Mal. Diess lässt sich leicht und ohne Verlust an noch unzersetztem Farbstoff bewerkstelligen, weil beide, sowohl Alizarin als Purpurin zusammenklebende Massen in der Flüssigkeit bilden, und es geschah desswegen, um die gebildete in Lösung befindliche Kleesäure vor weiterer Oxydation zu Kohlensäure zu bewahren. Die abgegossenen Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak reichlich gesättigt, etwas Essigsäure zuerst und dann Lösung von essigsaurem Kalk zugesetzt und die Kleesäure gefällt. Essigsäure ist darum nöthig, damit der etwa gebildete in Wasser schwer lösliche phtalsaure Kalk in Lösung bleibe. Der oxalsaure Kalk wurde unter der gebräuchlichen Vorsicht gesammelt und durch

Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt, daraus der Oxalsäuregehalt berechnet.

Es lieferte auf diesem Wege

0,847 Grm. Alizarin 0,1195 Grm. kohlensauren Kalk.

0,839 „ Purpurin 0,113 Grm. kohlensauren Kalk.

Nimmt man den Kohlenstoff des Alizarin *a* zu 69 p.C. an, was dem Mittel der Analysen von Schunck und Debus ganz nahe entspricht, so enthalten 0,847 Alizarin 0,5844 Kohlenstoff, oder wenn man *b*, dessen Kohlenstoffgehalt nach Wolff und Strecker zu 68,4 p.C. annimmt, so kommen auf 0,847 Alizarin 0,5793 Kohlenstoff. Es entspricht aber 0,1195 Grm. kohlensaurer Kalk (100 : 24) 0,02868 Grm. Kohlenstoff und dieser verhält sich zum Gesammtkohlenstoffgehalt

nach *a* 0,5844 : 0,02868 = 100 : 4,90
„ *b* 0,57793 : 0,02868 = 100 : 4,96 } Mittel 4,93 p.C.

Berechnet man ferner den Kohlenstoffgehalt des Purpurin *a* nach den unten angeführten Analysen zu 68 p.C., so enthält die in Arbeit genommene Menge von 0,839 Grm. an Kohlenstoff 0,5621 Grm., oder wird *b*, nach Debus der Kohlenstoffgehalt, zu 66,4 p.C. genommen, so entspricht 0,839 Grm. Purpurin 0,5575 Kohlenstoff.

Der mit Purpurin erhaltene kohlensaure Kalk 0,113 entspricht 0,0271 Kohlenstoff, und dieser verhält sich zum ganzen Kohlenstoff im Purpurin

nach *a* 0,5621 : 0,0271 = 100 : 4,81
„ *b* 0,5575 : 0,0271 = 100 : 4,85 } Mittel 4,83 p.C.

Diese Zahlen, wenn auch bei weitem nicht dem Kohlenstoff entsprechend, der nach den Wolff-Strecker'schen Schematen sich aus Alizarin und Purpurin in Kleesäure umwandeln müsste, lassen immerhin die Annahme nicht aufkommen, dass die aus Alizarin und Purpurin in Kleesäure umgewandelten Kohlenstoffmengen sich wie 20 : 11,11 verhalten, es muss vielmehr bei der unbedeutenden Differenz von 4,93 und 4,83 angenommen werden, dass beide Pigmente gleichviel Kleesäure liefern, und diess Resultat ist das zu einer Verwerthung berechtigte.

Was die geringe, in beiden Fällen hinter dem theoretischen Resultat zurückbleibende Menge der Oxalsäure be-

trifft, so verdient hier die Bemerkung einen Platz, dass bei der Fabrikation dieser Säure aus Zucker und Salpetersäure unter Anwendung aller Vorsicht, an Gewicht kaum mehr krystallisirte Oxalsäure erhalten wird, als Zucker angewendet wurde, was so viel heisst, dass weniger als die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes des Zuckers zu Kleesäure, der Rest aber zu Kohlensäure werden.

Runden wir die Kohlenstoffprocente, die aus beiden Pigmenten in die Oxalsäure übergegangen sind, auf 5 p.C. ab, so wären von je 20 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Kleesäure geworden, 16 Aeq. hätten Phtalsäure oder neben ihr Producte gebildet, wie sie aus der Oxydation des Naphtalin durch Salpetersäure hervorgehen, und 3 Kohlenstoffäq. wären als Kohlensäure entwichen.

Man käme auf diesem Wege zu dem Schluss, dass in dem Purpurin eben so viel Kohlenstoffatome anzunehmen sind, als in dem Alizarin.

Wenden wir uns nun zu der Frage: Was hat gehindert, für das Aeq. des Purpurins ebenfalls 20 Aeq. Kohlenstoff anzunehmen?

Es ist lediglich der Zwang, der aus den Resultaten der Analysen von Debus hervorgeht. Es verhielt sich nach denselben der Kohlenstoff zum Wasserstoff und Sauerstoff = 3 : 1; Debus leitete die Formel $C_{15}H_5O_5$ ab, die von Strecker in $C_{18}H_6O_6$ umgewandelt wurde.

Man hat in neuerer Zeit an mehreren Pflanzenfarbstoffen, die auch in die Reihe der Kohlenhydrate gehören, die Wahrnehmung gemacht, dass sie erst nach lange fortgesetztem Verweilen in einer Temperatur zwischen 110 und 120° C. vollständig entwässert werden können. Ich habe desshalb reines Purpurin längere Zeit bei einer Temperatur über 110° C. im Luftbade getrocknet und erhielt durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas folgende Resultate:

I. 0,444 Grm. Purpurin lieferten 1,107 Kohlensäure und 0,142 Wasser.

II. 0,399 Grm. Purpurin lieferten 0,997 Kohlensäure und 0,130 Wasser.

Diess beträgt auf 100 Substanz:

	I.	II.	Mittel.
C =	67,97	68,11	68,01
H =	3,55	3,62	3,58

Will man den Kohlenstoff zu 20 Aeq. annehmen, so verhält er sich zu dem mittleren procentischen Wasserstoffgehalt wie 20 : 6,49 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff stehen mit hinreichender Genauigkeit in dem gleichen Verhältniss zu einander wie im Wasser.

Die Formel $C_{20}H_6O_6$ fordert C = 68,96 und H = 3,45.
Die Formel $C_{18}H_6O_6$ fordert C = 66,67 und H = 3,70.

Darf es sich nur um diese beiden Formeln handeln, so ist unbedingt die erste vorzuziehen, obschon sie beinahe 1 p.C. mehr Kohlenstoff fordert, als der gefundene beträgt. Die letztere, welche weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff verlangt als ich fand, passt nicht. Es ist eine einzige Purpurinverbindung, der Bleilack von Debus untersucht worden: sie enthält 15 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Bleioxyd, kann also eben so leicht oder eben so schwer auf 20 C als auf 18 C umgeschrieben werden. Nach Debus ist das Aequivalentverhältniss von Farbstoff zu Bleioxyd 1 : 1, nach Strecker 5 : 6 und nach der eben ausgesprochenen Meinung 3 : 4.

Wir gelangten also auf diese Weise zu dem Resultat, dass Alizarin und Purpurin die gleiche Zusammensetzung hätten und als isomere Körper verzeichnet werden müssten.

Ich gestehe, dass ich dieser Meinung nicht gern beitrete. Kommen wir nochmals auf die Formel des Alizarin nach Strecker zurück, so klebt offenbar ausser dem oben schon Gesagten das Missliche an ihr, dass die Analysen von Schunck und die von Debus *grösseren* Kohlenstoffgehalt ergeben als sie verlangt. Es lassen sich die analytischen Resultate daher nur unter der Annahme mit ihr vereinigen, dass die Substanz mit einer kleinen Menge eines kohlenstoffreicheren Körpers verunreinigt war. Die Kohlenstoffbestimmung, die Wolff und Strecker gemacht haben (68,4 p.C.), hebt uns über diesen Uebelstand hinweg.

Alle diese Erwägungen zusammengefasst, halte ich es für die wahrscheinlichste Auslegung der Versuche, wenn

man glaubt, an C_{28} halten zu müssen, dass das Alizarin anzusehen sei als $C_{21}H_7O_6$.

Es verlangt diese Formel C = 68,57 p.C., H = 4,00 p.C.

Genauer aber schliesst sich an die Analyse an: $C_{41}H_{12}O_6$, eine Formel, die entspricht C = 68,76, H = 3,69. In letzterem Falle verhielte sich Alizarin zu Purpurin wie das Indigweiss zu Indigblau, d. h. es würde zu 2 Aeq. Purpurin 1 Wasserstoff hinzutreten, um Alizarin zu bilden*).

Dem Vorangehenden habe ich noch hinzuzufügen, dass ich nach manchen Bemühungen davon abstand, die Menge der gebildeten Phtalsäure zu bestimmen. Es bildet sich nämlich diese nicht allein, sondern ein gelblicher Körper neben ihr, der wohl zu den nitrirten Naphtylverbindungen gehört, in weingeistiger Lösung durch Zusatz von Alkalien eine rothe Flüssigkeit bildet, die sich beim Kochen bräunt. Man erhält das Gemenge der Phtalsäure mit diesem Körper, wenn man, auf die Verminderung der Oxalsäure durch Concentriren der salpetersauren Lösungen nicht achtend, bis zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser die Oxalsäure auswäscht. Wird dieses Gemenge in Ammoniak gelöst, zur Trockne verdampft und der Sublimation unterworfen, so erhält man, zum Beweise der Gegenwart der Phtalsäure, Phtalimid.

Es wurde, wenn auch mehr andeutungsweise als in exacter Form, die Verwandlungsmöglichkeit des Alizarins in Purpurin, und umgekehrt die des Purpurins in Alizarin angegeben.

Wolff und Strecker sagen z. B.: „Wenn man in „Wasser zertheiltes Alizarin mit Chlorgas behandelt, so be„merkt man im Aeusseren keine wesentliche Veränderung; „auf Zusatz von Kali erhält man dagegen nach Entfernung „des überschüssigen Chlors keine blau gefärbte Lösung, son„dern eine hochrothe, ähnlich der des Purpurins; und mit „Baryt entsteht ein purpurrother Niederschlag. Diesen „flüchtigen Versuchen zufolge scheint die Ueberführung von „Alizarin in Purpurin durch Oxydationsmittel unausführbar."

*) Schuncks Formel $C_{14}H_5O_4$ bleibt allerdings der den analytischen Resultaten bestentsprechende Ausdruck.

Ich habe Alizarin, in Wasser durch Kochen gelöst, einem Chlorstrome ausgesetzt. Die Lösung entfärbte sich durch Wiederausscheidung des Alizarins; diess wurde öfter mit dem Chlorwasser geschüttelt, lieferte aber auch, nach lange fortgesetztem Einleiten von Chlor, mit Natronlauge versetzt und nach dem Vertreiben des Chlors, eine Lösung mit dem das Alizarin charakterisirenden blauen Schimmer und mit Baryt einen violetten Lack. So weit ich zu beobachten Gelegenheit hatte, zeigte sich die Reaction des Alizarins, bis die letzten Spuren desselben durch Chlor ganz zerstört waren.

Alkalische Alizarinlösung mit Chamäleonlösung, dann mit Salzsäure versetzt, giebt einen braunen Niederschlag, aus welchem, nachdem er mit Wasser ausgewaschen worden, durch Alkohol, je nach der Menge des angewandten Chamäleon, eine farblose oder rothgelb gefärbte Flüssigkeit gewonnen wurde, worin im ersten Fall gar keine Farbenreaction, im letzteren durch Natronlauge die des Alizarins erhalten wurde.

Ich war nicht im Stande, durch diese Oxydationsmittel (mit Salpetersäure geht es auch nicht), das Alizarin in Purpurin umzuwandeln.

Wolff und Strecker schliessen ihre Abhandlungen mit sechs die Hauptresultate zusammenfassenden Sätzen, worunter auch der vorkommt: „Alizarin geht bei der Gährung des Krapps in Purpurin über."

Dieser Ausspruch gründet sich mehr auf eine Vermuthung als auf ein directes Experiment. Zunächst muss bemerkt werden, dass in jedem auch lange im Fass gelegenen ausgegohrenen Krapp noch Alizarin gefunden wird. Ich habe aus Krappblumen (ein später als Wolff's und Strecker's Untersuchung aufgetretenes, ihnen darum wohl nicht bekanntes durch Gährung des Krapps erzeugtes Präparat) die Farbstoffe ausziehen lassen: auch darin fand sich vieles Alizarin. Man könnte sagen, dass die Gährung unvollständig gewesen und ein Theil des Alizarin nicht von ihr betroffen wurde.

Auch habe ich reines Alizarin mit Wasser und, um die Löslichkeit zu mehren, mit ganz wenig Weingeist in Lö-

sang gebracht, etwas Traubenzucker und Hefe zugesetzt und es zur Gährung gestellt. Nachdem es 8 Tage gegohren hatte, dampfte ich ein, zog mit Alkohol aus und erhielt eine Lösung, die alle Reactionen des Alizarins gab.

Auch durch die für die sogenannten Spaltungen angewandten Mittel war ich nicht im Stande Alizarin in Purpurin zu verwandeln.

Ich habe einerseits eine schwach mit Schwefelsäure versetzte weingeistige Alizarinlösung, andererseits eine alkalisch-weingeistige Alizarinlösung etwa 8 Tage auf einem Dampfbade erwärmt, und konnte nach dieser Zeit nichts entdecken, was auf Umwandlung des Alizarins in Purpurin schliessen liesse.

Obgleich ich meine Versuche über die Umwandlung nicht als solche betrachten möchte, welche diese Frage abschliessen, da sie vielleicht Variationen von besserem Erfolg zulassen, so muss ich mich dennoch einstweilen der Meinung hingeben, dass bei der Gährung des Krapps im Fasse, wie bei der künstlich eingeleiteten zur Krappblumenfabrikation und bei der Behandlung mit Säuren, der Garancinefabrikation, wie endlich wahrscheinlich bei der Fabrikation des in England so geheissenen Pincofffins (durch Dämpfen), der wesentlichste Vorgang der Spaltung des Rubian (Schunck) oder der Ruberythrinsäure (Rochleder) und die gleichzeitige Bildung von Alizarin und Purpurin sei, nicht aber die theilweise Umwandlung von Alizarin in Purpurin.

Endlich was die von Schiel angegebene Umwandlung von Purpurin in Alizarin durch Sublimation betrifft, so muss ich dem Widerspruch Wolff's und Strecker's beistimmen, dass reines Purpurin ein Sublimat giebt, welches sich durchaus wie unverändertes Purpurin verhält.

2) Der gelbe Farbstoff des Fisetholzes.

Das Fisetholz, auch ungarisches Gelbholz oder junger [illegible]nt, ist das von Rinde und Splint befreite Kern-

holz des Perükensumach, *Rhus cotinus*, und kommt aus Dalmatien, Ungarn, Illyrien, Südtyrol, Spanien meist in kurzen knorrigen Knüppeln in den Handel. Seit Chevreul hat Niemand sich mit dem Farbstoff dieses nicht unwichtigen Farbmaterials befasst, es wurde in der Praxis in ähnlichem Sinne wie das Gelbholz (*Morus tinctoria*) gebraucht, obschon man schon lange auf den Unterschied mehrerer Reactionen, welche die Abkochungen der beiden Holzarten liefern, aufmerksam wurde. Chevreul unterscheidet einen gelben Farbstoff, den er Fisettin (auch Fisettinsäure) nannte, und beschreibt denselben als aus gelben krystallinischen Nadeln bestehend, 2) einen rothen Farbstoff, von welchem er aber unentschieden lässt, ob diess ein präexistirender Körper oder nur das veränderte Fisettin sei.

Wird der Rückstand, welcher nach dem Abdampfen des wässrigen Extractes des Fisetholzes bleibt mit starkem Weingeist behandelt, bis dieser fast farblos abläuft, so bleibt eine Masse zurück, die sich grösstentheils mit bräunlichrother Farbe in Wasser löst; sie enthält den rothen Farbstoff, auf dessen Untersuchung vorläufig nicht eingegangen wurde. Die weingeistige Lösung liefert nach dem Concentriren, auf Zusatz von Wasser, eine gelbe Fällung von krystallinischem Aussehen. Es diente zur Darstellung dieses gelben Farbstoffs der blassgelbe Bodensatz, der sich in mehreren Flaschen käuflichen Fisetholzextractes, dessen Reinheit unzweifelhaft war, in einige Linien hoher Schichte gebildet hatte. Herr Mylius aus Frankfurt a. M. sammelte diesen aus kleinen Nädelchen bestehenden Bodensatz auf Leinen und presste ihn, nachdem er einige Zeit mit kaltem Wasser gewaschen war, ab. Der Pressrückstand wurde mit Wasser zwei Mal ausgekocht und heiss filtrirt. Was sich nach dem Erkalten ausschied, wurde mit stark verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt und das beim Erkalten Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen, um von Salzsäure zu befreien.

Der Rückstand wurde aufs Neue in heissem Weingeist aufgenommen, filtrirt, mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Es war am Boden der Schale ein blassgelber Nie-

derschlag zu sehen, der aus feinen Nadeln bestand; da sich derselbe beim Trocknen in höherer Temperatur an den Rändern grünlich färbte, wurde er mehrmals in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt, bis diese Erscheinung sich in nur noch sehr unbedeutendem Maasse zeigte. Der Körper, der so erhalten wurde, besteht aus feinen gelben Krystallnadeln, deren Lösung mit Bleizuckerlösung einen hochorangerothen Niederschlag giebt. Nach längerem Trocknen bei 110° C. im Luftbad wurde eine Elementaranalyse gemacht. Es lieferte 0,262 Grm. Substanz 0,0950 Grm. Wasser und 0,580 Grm. Kohlensäure, diess entspricht in 100 Theilen C = 60,32, H = 3,99.

Die Krystallform, die Farbe, die geringe Löslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol, die charakteristische Reaction auf Bleizucker und endlich die Zusammensetzung lassen keinen Zweifel, dass dieser Körper Quercetin sei, für welches Stein als Mittel von 5 Analysen fand C = 59,664 p.C., H = 3,942 p.C.

Die Sache wäre insoweit, wie ich glaube, vollkommen aufgeklärt; eigenthümlich ist jedoch, dass diese Substanz, gelöst und mit einem Alkali versetzt, schnell roth wird, und dass die Fällung derselben mit Zinnchlorür mehr orange ist, während das Quercetin aus Quercitrin und Gelbbeeren u. s. w. eine mehr weingelbe Fällung erzeugt.

Ich schreibe diess schwer davon trennbaren Spuren des rothen Farbstoffes zu, über dessen Natur ich hoffe, bald Bericht geben zu können. Absichtlich habe ich den aus dem wässrigen Extract gebildeten Absatz mit verdünnter Salzsäure behandeln lassen, wodurch Spaltung erfolgen musste, wenn etwa ein Glucosid in dem Holz präexistirt, weil ich in die gegenwärtig waltende Discussion über Quercitrin, das Stein'sche Melin*), Morin u. s. w., die zwischen

*) Ich bedaure, den Namen Melin für nicht ganz wohlgewählt halten zu können, es sind Verwechslungen möglich: — μέλας heisst schwarz, Mellon heisst ein davon ganz verschiedener Körper u. s. w., arum nicht Phytoxanthin oder Phytochrysin, die directer bezeichad und wegen der Verbreitung desselben im Pflanzenreich gehtfertigt wären.

Stein und Hlasiwetz waltet, nicht einsprechen wollte. Es war mein nächster Zweck zu constatiren, dass das Quercetin, das in so vielen in der Färberei gebrauchten gelben Farbmaterialien fertig gebildet ist oder durch Spaltung daraus gewonnen werden kann, auch in diesem Holze auftritt.

---

3) Ueber die vermuthete Identiät des Safflorgelb und des sogen. Melins (Rutinsäure).

Stein bemerkt in seiner Abhandlung*) über die gelben mit Quercitrin nach den Einen identischen, nach ihm nur verwandten sehr verbreiteten gelben Farbstoffe, für welche er den Namen Melin vorschlägt, folgendes: „Wenn man er„wägt, dass die gelbe Farbe des Strohs übrig bleibt, nach„dem die grüne Farbe des jungen Stengels verschwunden „ist, so scheint es kaum zweifelhaft, dass das Melin oder „ein Glied der Melingruppe die Grundlage des Phytochlor „bildet, und dass das Gelb der herbstlichen Blätter entweder „mit dem Strohfarbstoffe identisch ist, oder doch ebenfalls „zur Melingruppe gehört. Dadurch gewinnt aber diese noch „mehr an Interesse und Wichtigkeit, die kaum erhöht wer„den kann durch Hinzufügung des *Safflorgelbs*, des Morin„dins, des Morindons und des Gentianins, welche ganz un„zweifelhaft hierher gehören. *Das Erstere ist nach Schlieper's „Analyse offenbar unkrystallisirtes Melin.*"

Die Angabe Schlieper's**), dass die wässrige Lösung des Safflorgelb nicht lange an der Luft stehen kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, indem sich alsbald eine in Wasser unlösliche, dagegen in Alkohol lösliche Materie absetzt, hatte ich mehrmals als richtig zu erkennen Gelegenheit gehabt. Da weder die Löslichkeit in Wasser, noch die Veränderlichkeit der wässrigen Lösung an der Luft mit den Eigenschaften des Pflanzengelb, das in der Raute, den Gelbbeeren, dem Sanddorn, Kappern u. s. w. aufge-

---

*) Progr. d. Dresdner polyt. Schule p. 14 u. d. J. LXXXV, 351.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 359.

funden worden ist, stimmt, habe ich einen Practicanten in meinem Laboratorium, Herrn v. Zintl aus Prag, aufgefordert, den gelben Farbstoff des Saflor nach Schlieper's Vorschrift darzustellen und dessen Eigenschaften genauer zu ermitteln. Schlieper hat nur eine Analyse eines Bleiniederschlags gemacht und als mittleren Bleioxydgehalt darin gefunden 63,57 p.C.

Die nach Schlieper's Vorschrift erhaltene Bleiverbindung zeigte einen Bleioxydgehalt von 62,5. Ich hielt es für das am leichtesten zum Ziele führende Mittel, die beiden Farbstoffe mit einander zu vergleichen, dass die Spaltung versucht werde. Das längere Zeit mit verdünnter Säure behandelte und wieder von Säure befreite gelbe Pigment gab nach der Concentration einen schmutzig braungrünen Absatz, der sich unter dem Mikroskop als kleine unregelmässige Körnchen erwies und keine Andeutung von Krystallisation zeigte.

Die Flüssigkeit liess keine Spur von Glucose durch die Kupferreaction entdecken. Der wieder gelöste bräunliche Farbstoff lieferte mit Thonerde und Zinklösungen schmutzige mehr grünbraune als gelbe Niederschläge. Die für das Quercetin so sehr charakteristische Bleireaction, der orangerothe Niederschlag, blieb ebenfalls aus.

Wenn demnach als Grundlage der Annahme, dass Safflorgelb und Phytomelin identisch seien, nur die Aehnlichkeit der Zusammensetzung übrig bleibt, so ist dieser bei Körpern, deren Aequivalent aus Verbindungen nicht bestimmt werden kann und zumal bei Kohlenhydraten, wohl weniger Gewicht beizulegen. Die beiden Farbstoffe sind jedenfalls nicht identisch.

---

4) Ist die Rufimorinsäure identisch mit Carminsäure?

R. Wagner spricht sich in seiner Abhandlung*) über die Farbstoffe des Gelbholzes dahin aus, dass die von ihm

*) Dies. Journ. LII. 450.

durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Moringerbsäure erhaltene Rufimorinsäure, deren procentische Zusammensetzung (im Mittel von drei Analysen C = 54,43, H = 4,45 p.C.) derjenigen der Carminsäure (nach Warren de la Rue im Mittel von 2 Analysen C = 54,13, H = 4,62 p.C.) sehr nahe kommt, mit der letzteren identisch sei. Ich habe, um über diese Ansicht Aufklärung zu gewinnen, durch den II. Assistenten des technischen Laboratoriums, Herrn O. Meister, sowohl Rufimorinsäure nach Wagner's Vorschrift als Carminsäure nach de la Rue's Methode darstellen lassen. Die Elementaranalysen wurden nicht gemacht, da angenommen werden darf, beide Säuren seien in dieser Beziehung hinlänglich genau erforscht.

Wagner's eigene Angabe, dass die Rufimorinsäure durch Kochen mit wässrigem Kali oder Baryt wieder in Moringerbsäure umgewandelt werden könne, und dass selbst die ruhig stehenden alkalischen Lösungen durch Luftberührung nach längerer Zeit ihre Farbe verlieren, hatte schon längst in mir Zweifel über die Identität beider Säuren erweckt.

Die beiden Körper sind übrigens, wie ich zeigen werde, in ihrem Gesammtverhalten so sehr von einander verschieden, dass die Meinung Wagner's nicht adoptirt werden darf.

Derselbe vermuthet, der Unterschied der Löslichkeit beider in Wasser lasse sich darauf zurückführen, dass die Carminsäure nur in Folge geringer beigemengter Ammoniakspuren löslicher sei als die Rufimorinsäure, die in Wasser wenig, nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aber leicht löslich sei. Diess ist darum unrichtig, weil in Wasser gelöste Carminsäure auch nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst bleibt. Ammoniak verändert die wässrige Carminsäurelösung in violett, während die Rufimorinsäure reinroth bleibt.

Es giebt	in Carminsäurelösung:	in Rufimorinsäurelösung:
Barytwasser	einen violettrothen Niederschlag.	einen schmutzigrothen Niederschlag.
Bleizucker	einen violettrothen Niederschlag.	einen schmutzigrothen Niederschlag.
Zinnchlorid	einen ponceaurothen Niederschlag.	einen braunrothen Niederschlag.
Essigsäure	einen carmoisinrothen	einen schmutzig-
Alaunerde	Niederschlag.	braunen Niederschlag.
Doppelt-chromsaures Kali	eine bräunliche Färbung.	eine rothbraune Fällung.

Die Niederschläge der Rufimorinsäure würden sämmtlich in der Färberei oder dem Zeugdruck, da sie alle etwas Missfarbiges haben, nicht zu gebrauchen sein.

---

5) Analyse des Mineralwassers von Knutwyl im Canton Luzern*).

Ein Liter desselben enthält:

Chlorkalium	0,0043	Grm.
Chlornatrium	0,0017	„
Kohlensaures Natron	0,0343	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0029	„
Kohlensauren Kalk	0,1660	„
Kohlensaure Magnesia	0,0777	„
Kieselsäure	0,0150	„
Alaunerde	0,0090	„
Feste Bestandtheile	0,3109	Grm.

Freie und halbgebundene Kohlensäure 0,293 Grm. oder (bei 0° C. und 760 Mm. Druck) 134,4 C.C.

Diess beträgt in einem Medicinalpfund von 16 Unzen:

Chlorkalium	0,0330	Gran
Chlornatrium	0,0130	„
Kohlensaures Natron	0,2634	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0220	„
Kohlensaure Kalkerde	1,2880	„
Kohlensaure Magnesia	0,5967	„
Kieselsäure	0,1152	„
Alaunerde	0,0691	„
	2,4004	Gran

dazu 2,49 Cub.-Z. freier und halbgebundener Kohlensäure.

*) Die Analyse ist in Verbindung mit dem II. Assistenten Hrn. O. Meister ausgeführt.

6) Analyse des Mineralwassers von Fideris im Canton Graubündten *).

Ein Liter desselben enthält:

Schwefelsaures Kali	0,0203	Grm.
Schwefelsaures Natron	0,0660	„
Chlornatrium	0,0083	„
Kohlensaures Natron	0,7733	„
Kohlensaure Kalkerde	0,6861	„
Kohlensaure Magnesia	0,0756	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0116	„
Kieselsäure	0,0101	„
Alaunerde	0,0062	„
Summe fester Bestandth.	1,6575	Grm.

Freie Kohlensäure an zwei verschiedenen Tagen je zwei Mal an Ort und Stelle bestimmt.

Es bleibt nach Abzug der zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäure, nach dem Mittel der Bestimmungen

vom 19. Juli	vom 25. October
2,3624 Grm.	2,48210 Grm.

Diess beträgt bei 0° C. und 760 Mm. Druck

1200,099 C.C.	1260,9068 C.C.

Werden diese Resultate auf ein Medicinalpfund von 16 Unzen umgerechnet, so ergiebt sich

Schwefelsaures Kali	0,170520	Gran.
Schwefelsaures Natron	0,506880	„
Chlornatrium	0,063744	„
Kohlensaures Natron	5,958944	„
Kohlensaure Kalkerde	5,269248	„
Kohlensaure Magnesia	0,580608	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,089088	„
Kieselsäure	0,013938	„
Alaunerde	0,047616	„
	12,700586	Gran.

An freier Kohlensäure in Cub.-Z. (1 Pfd. = ½ Liter; 1 Cub.-Z. = 27 C.C.) bei 0° C. und 760 Mm. Barometerhöhe.

Mittel der Bestimmungen

am 19. Juli	am 25. October
22,22 Cub.-Z.	23,33 Cub.-Z.

*) Die Analyse ist in Verbindung mit dem I. Assistenten des Laboratoriums, Hrn. Kinkelin von Lindau, ausgeführt.

XLII.

Ueber das verschiedene Verhalten einiger rother Pflanzenpigmente zur Schwammsubstanz und ein darauf gegründetes Verfahren, echten Rothwein von künstlich gefärbtem zu unterscheiden.

Von

Prof. **Boettger.**

In Elsner's chemisch-technischen Mittheilungen des Jahres 1862—63 (und von da übergegangen in mehrere andere technische Zeitschriften) ist vom Apotheker C. Blume in Berlin ein Verfahren, künstlich gefärbte Rothweine von echten Rothweinen zu unterscheiden, mitgetheilt worden, von dem der Verf. behauptet, dass es völlig sichere und verlässliche Resultate liefere und wegen seiner Einfachheit auch von jedem Laien in Ausführung gebracht werden könne. Zu dem Ende solle man in den zu prüfenden Rothwein ein Stückchen Brodkrume oder einen vorher ausgewaschenen Schwamm eintauchen und diesen völlig sich mit dem Weine anfüllen lassen. Sei diess geschehen und man werfe dann das so mit Rothwein vollgesogene Stück Brodkrume oder den Schwamm in einen mit Wasser gefüllten Porcellanteller, so färbe sich das Wasser, falls der fragliche Wein mit künstlichen Farbstoffen gefärbt gewesen, sofort röthlich-violett; sei der Rothwein dagegen nicht künstlich gefärbt gewesen, sondern seine Färbung eine natürliche, so trete erst nach ¼ bis ½ Stunde eine Färbung des Wassers ein, wobei zuerst ein Opalisiren desselben bemerkbar werde. Schliesslich wiederholt der Verf., dass diese Probe stets mit folg von ihm angewandt worden sei.

Ich gestehe offen, dass ganz genau nach diesen An- von mir angestellte Versuche, sowohl mit *zuverlässig* ei hen Rothweinen, wie mit theils durch Malven- durch Heidelbeeren (diesen am häufigsten

zum Färben benutzt werdenden Ingredienzen) absichtlich gefärbten Weinen, *mir keine mich befriedigenden Resultate gegeben*, indem *jedesmal*, mochte der von mir zu dem Versuche in Anwendung gebrachte Wein *ein echter Naturwein* oder *ein künstlich gefärbter* gewesen sein, das damit imprägnirte Schwämmchen bei seinem Einlegen in eine kleine Quantität reinen Wassers, *dieses sofort gleichmässig blassröthlich färbte.*

Bei diesen Versuchen nun machte ich zufällig die Beobachtung, dass kleine (etwa haselnussgrosse) durch verdünnte Salzsäure von etwaigen Kalkpartikelchen zuvor befreite, hierauf wieder sorgfältig ausgewaschene und dann getrocknete Stücke weisser Badeschwämme, sobald sie mit der zu prüfenden Weinsorte getränkt, hierauf wieder durch öfteres (15 maliges) Auswaschen *mit gewöhnlichem Brunnenwasser* und schliesslich durch Ausdrücken zwischen doppelten Lagen von Fliesspapier oberflächlich trocken gelegt werden, eine ganz auffallend verschiedene Farbe angenommen hatten. Ein im *natürlichen Rothwein* circa 3 Minuten gelegenes Schwämmchen zeigte sich nämlich nach einer solchen Behandlung fast *gar nicht* gefärbt, dagegen ein in einem mit Malvenblüthen oder mit Heidelbeeren gefärbten Weine eben so lange gelegenes und dann wie angegeben behandeltes Schwämmchen erschien *stets auffallend bläulichgrau* bis *schieferfarben.*

Das Gewebe des reinen Badeschwammes, das sogenannte Spongin, scheint sonach mit dem Farbstoffe des natürlichen Rothweins keine Verbindung einzugehen, während das Malvenblüthen- und Heidelbeer-Pigment damit innig sich verbindet, und, wahrscheinlich in Folge des zum Auswaschen gedienten Quellwassers (seines geringen Kalkgehaltes halber) sich durch jene bläulichgraue Farbennüance zu erkennen giebt.

Mit *verschiedenen echten Rothweinen*, gegenüber mit durch *Malvenblüthen* und *Heidelbeeren* gefärbten Weinen angestellte Versuche haben stets die gleichen Erfolge gehabt, und ich nehme daher keinen Anstand, dieses so äusserst leicht von Jedermann in Ausführung zu bringende Prüfungsverfahren als höchst probat zu empfehlen.

XLIII.
Ueber Hydrastin.

Das von Durand 1851 in *Hydrastis canadens.* entdeckte Alkaloid, welches später von J. D. Perrins in reinerem Zustande gewonnen war, hat F. Mahla (Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XXXVI. No. 106. p. 57) besonders mit Rücksicht auf seine Elementarzusammensetzung untersucht.

Das Hydrastin erhält man aus der durch Salzsäure vom Berberin befreiten Flüssigkeit bei Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak als Niederschlag. Dieser wird auf einem Spitzbeutel gesammelt, abgepresst und in heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrastin krystallisirt aus und kann durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren aus Weingeist frei von anhängendem Farbstoff gewonnen werden.

Die Krystalle sind weisse, sehr glänzende Prismen des zweigliedrigen (1 + 1 axigen, rhombischen) Systems, Combinationen der verticalen mit horizontalen, in denen letztere vorwalten. Obwohl das reine Hydrastin selbst geschmacklos ist, so besitzen doch seine Salze einen bitteren, brennenden und scharfen Geschmack. Es schmilzt bei 135° C. wie ein Harz und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aussendung gelblicher Dämpfe, deren Geruch etwas Aehnliches von dem der Carbolsäure hat. Auf Platinblech erhitzt fängt es Feuer und brennt mit russender Flamme.

Unlöslich in Wasser, löst es sich in Alkohol und Aether.

Durch verdünnte Kalilauge wird es selbst kochend nicht angegriffen. In concentrirter Salpetersäure löst es sich allmählich mit rother, in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher, beim Erwärmen ins Rothe übergehender Farbe. Zusatz von Kalibichromat bewirkt dunkelbraune Färbung, also wesentlich verschieden von der Strychninreaction.

Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, und diese Lösung wird durch Alkalien, Kaliumeisencyanür und Jodkalium weiss, durch jodhaltiges Jodkalium braun, durch

latinchlorid gelblichroth, durch chromsaures Kali gelb gellt, der durch Goldchlorid entstehende röthlichgelbe Niederschlag zieht sich beim Erhitzen zusammen, schmilzt wie n Harz und löst sich schliesslich auf.

Das bei 100° getrocknete Hydrastin hat folgende prozentige Zusammensetzung:

C	66,696	66,379		
H	6,010	5,698		
O				
N			3,832	3,767

Das Platindoppelsalz, bei 100° C. getrocknet, enthält 3,17 p.C. Platin. Es zersetzt sich leicht in höherer Temeratur und die alkoholische Lösung desselben lässt schon eim Kochen Platin fallen.

Das chlorwasserstoffsaure Hydrastin bildet im Wasserad zur Trockne verdampft eine gummiartige, leicht löshe, unkrystallisirbare Masse. Die wässrige Lösung fluoescirt blau. Das bei 100° lange Zeit getrocknete Salz nthält 8,46 p.C. Chlorwasserstoff.

Aus diesen Daten lässt sich für das Hydrastin die Formel

$$C_{44}H_{24}NO_{12}$$

bleiten. Darnach berechnet sich für das chlorwasserstoffure Salz 8,34 p.C. HCl (gefunden 8,46) und für das Plandoppelsalz 16,32 p.C. Platin (gefunden 16,17). Die bechnete und gefundene Zusammensetzung der Base selbst ellt sich so heraus:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{44}	66,333	66,537
H_{24}	6,030	5,855
N	3,517	3,799
O_{12}	24,118	23,803

XLIV.

Notizen.

1) Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Eisen und Stahl.

Um Schwefel und Phosphor in ihren mannigfaltigen Verbindungen auf eine kurze und sichere Weise zu bestimmen, hat J. Nicklès (Mémoires de l'Académie de Stanislas 1862) es am zweckmässigsten gefunden, das Eisen oder den Stahl mit Brom und Wasser zu behandeln. Die Auflösung von mehreren Grammen geht schnell von statten, namentlich wenn ein Ueberschuss von Brom angewendet wird und die Temperatur 20—30° ist. Im Beginn ist die Einwirkung sehr heftig, zuletzt unterstützt man sie durch Wasserbadwärme. Von Zeit zu Zeit muss die Masse umgerührt und umgeschüttelt werden, um die Graphitblätter von den Eisenstücken zu entfernen, widrigenfalls diese hindernd für den Angriff des Broms sind. Diese Graphitmassen enthalten noch Eisen und Silicium, von denen das erstere durch kochende Salzsäure ausgezogen werden kann.

Um die Phosphorsäure zu fällen, versetzt der Verf. die Lösung des Eisenbromids (und dieses muss nothwendig gebildet sein ohne Beimischung von Bromür) mit Weinsäure und Ammoniak und fällt nachher wie bekannt durch Magnesiasalz, nur fügt er ausserdem noch Weingeist hinzu bis zur bleibenden Trübung — ein Verfahren, welches in einer solchen Flüssigkeit weniger empfehlenswerth zu sein scheint.

Anmerk. Ich habe die prompte Einwirkung des Broms auf das Spiegeleisen angewendet und kann die Angaben des Verf. bestätigen, zwar nicht rücksichtlich der Bildung von Schwefel- und Phosphorsäure — denn diese suchte ich nicht darin — sondern hinsichtlich der schnellen Auflösung und Zerlegung. Ich beabsichtigte nämlich die grossen Blätter zu erhalten, welche ich früher aus dem Spiegeleisen durch Elektrolyse in Salzsäure gewonnen und deren Siliciumgehalt und Kohlegehalt ich früher ermittelt hatte. Aber bei der Behandlung mit Brom entstanden diese grossen

Blätter gar nicht, sondern eine Menge kleiner schwarzer Schuppen, deren Eisengehalt grösser war als der der Blätter und nicht durch Salzsäure völlig zu entfernen und der Kohlegehalt geringer. Es war auch namentlich bei der Digestion im Wasserbade gegen das Ende der Operation ein süsslicher Geruch wie nach Bromoform bemerkbar, der selbst, nachdem die Eisenlösung abfiltrirt war, den Graphitmassen noch anhing und noch Wochen lang später beobachtet werden konnte. Ich bin daher der Ansicht, dass behufs der Kohlenstoffbestimmung die Zerlegung des Eisens mit Brom vorläufig ihre Bedenklichkeiten hat. W.

---

2) Ueber die Reduction der Platindoppelverbindungen des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums auf nassem Wege.

(Aus einem Briefe des Herrn Prof. Boettger an Erdmann)

Ueber die Reduction der genannten Doppelsalze auf *nassem Wege* habe ich interessante Beobachtungen gemacht, die mich in diesem Augenblicke noch beschäftigen. Wenn man ein Gemisch dieser Doppelverbindungen in der gehörigen Menge Wasser in der *Siedhitze anhaltend*, d. h. etwa ½ bis 1 Stunde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so kann man schliesslich *nahezu* alles Platin daraus als Sulfid abscheiden, während in der Flüssigkeit die entsprechenden Chloride, die mit dem Platin verbunden waren, enthalten sind. Indess habe ich, wie lange ich auch mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fortfahren mochte, doch stets in dem gehörig ausgesüssten Schwefelplatin spectralanalytisch noch immer eine starke Reaction auf Cäsium erkannt, sollte es denn etwa ein Schwefelplatin-Schwefelcäsium geben, was unlöslich wäre? Das hat keine Wahrscheinlichkeit für sich, vielleicht, dass es nicht möglich ist, in einer noch so grossen Menge siedenden Wassers und bei noch so langem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das ursprüngliche Platindoppelsalz ganz in Lösung zu bringen. Unterbricht man das Einleiten von SH nach einigen Minuten oder überhaupt

bis man etwa annehmen kann, dass die Hälfte Platin als Sulfid abgeschieden, und filtrirt dann die darüber stehende (wie Nitroprussidnatriumlösung aussehende) braungelb-röthlich gefärbte Salzsolution ab und dampft sie etwas ein, so gewinnt man im günstigen Falle, bei ursprünglicher Anwendung von reinem Kaliumplatinchlorid, das Magnus'sche, in vierseitigen Prismen leicht anschiessende *Kaliumplatinchlorür*. Von ganz gleicher Krystallform und Farbe wie dieses ist das eben so dargestellte *Cäsiumplatinchlorür* und *Rubidiumplatinchlorür*.

---

3) Analyse der Klausenquelle und der Constantinsquelle zu Gleichenburg in Steiermark.

Prof. Gottlieb fand zufolge einer in der Kais. Acad. der Wissensch. zu Wien gemachten Mittheilung in beiden Quellen:

	Constantinsquelle.	Klausenquelle.
Einfach-kohlensaures Kali	0,5603	—
„ „ Natron	25,1216	0,1464
„ „ Lithion	0,0491	—
Schwefelsaures Kali	—	0,0695
„ Natron	0,7950	0,1100
Phosphorsaures Natron	0,0170	0,0148
Chlornatrium	18,5131	0,0019
Einfach-kohlensaurer Baryt	0,0021	—
„ „ Kalk	3,5436	0,2357
Einfach-kohlensaure Bittererde	4,7420	0,0590
Einfach-kohlensaures Eisenoxydul	0,0343	0,1037
„ „ Manganoxydul	0,0063	—
Phosphorsaure Thonerde	0,0079	0,0098
Kieselsäure	0,6343	0,7127
Summe	54,0266	1,4635
Gesammtmenge der Kohlensäure	52,0531	19,0910
	Spuren von Strontian.	— Spuren v. Mangan, Baryt, Strontian u organ. Substanz.

Prof. Schrötter hat diese beiden Quellen schon vor 30 Jahren, als sie noch ungefasst waren, untersucht und für die Hauptbestandtheile, wie für die Dichte dieser Mineralwässer nahezu dieselben Zahlen gefunden. Es ist diess ein neuer Beweis für die Beständigkeit der Zusammen-

setzung jener Quellen, die aus grossen Tiefen an die Erdoberfläche strömen.

4) Resorcin.

In der Sitzung der mathem.-naturwissensch. Classe der Wiener Acad. der Wissensch. am 18. Febr. berichteten die Herren Prof. H. Hlasiwetz und L. Barth über einen neuen interessanten, dem Orcin sehr ähnlichen Körper, das Resorcin, welchen sie im Wesentlichen nach dem in ihrer letzten Untersuchung über das Guajak eingeschlagenen Verfahren aus dem Galbanum und dem Harz des Ammoniakgummis erhalten haben.

Dieser Körper theilt mit dem Orcin der Flechten die meisten physikalischen Eigenschaften, und diese, zusammengehalten mit seiner Formel, der Differenz der Siedepunkte, seinen Reactionen und seiner Fähigkeit, mit Brom ein, dem Bromorcëid analoges Substitutionsproduct zu liefern, bestimmen sie, es mit diesem als homolog zu betrachten.

Man hat die Beziehungen:

$C_{12}H_6O_4$ Resorcin,

$C_{14}H_8O_4$ Orcin.

Die Verf. behalten sich vor, die Vermuthung durch Versuche zu bestätigen, der Körper stehe im nahen Zusammenhang mit dem Umbelliferon, $C_{12}H_4O_4$, und dem Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$.

Sie gedenken ihre Untersuchung auch auf andere Harze auszudehnen, und fanden bei der Myrrha bereits Andeutungen für einen entsprechenden Erfolg.

5) Reinigung der Oxalsäure.

Zur Reinigung der käuflichen Oxalsäure werden nach Maumené (Compt. rend. LVIII, 173) meist unrichtige Vorschriften gegeben, indem man wiederholtes Umkrystallisiren empfiehlt und die letzten Anschüsse für die reinsten

hält. Das Gegentheil ist nach des Verf. Versuchen der Fall. Wenn die Säure, wie gewöhnlich, Alkali enthält, so werden die späteren Anschüsse immer reicher daran, indem die sauren Oxalate minder löslich sind. Um reine Säure zu erhalten, muss man die rohe Säure in so viel Wasser lösen, dass die Lösung nur 10—20 p.C. Krystalle giebt, je nach der Unreinheit der Säure. Die Mutterlauge wird abgedampft, und die Krystalle, welche sie giebt, werden 2—3 Mal umkrystallisirt, wodurch man reine von Alkalisalzen freie Säure erhält. [Die Angaben des Verf. kann ich aus eigner Erfahrung bestätigen. Uebrigens lässt sich die Oxalsäure auch durch Auskochen mit Alkohol, worin die oxalsauren Salze schwer löslich sind, und Umkrystallisiren des Gelösten leicht reinigen. E.]

---

6) Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege.

Vogel (dies. Journ. LXXXVI, 326) wendete hierzu die ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers an. Prof. Brunner (Berner Mittheilungen Nr. 556) giebt folgende Modification des Verfahrens an: Das gut ausgewaschene noch feuchte Chlorsilber wird in Ammoniak gelöst. Die Auflösung lässt man tropfenweise oder in einem schwachen Strahle in eine klare siedende Lösung von 1 Th. Stärkezucker und 3 Th. kohlens. Natron in 40 Th. Wasser fallen ohne das Sieden zu unterbrechen. (Ein günstiges Verhältniss ist auf 3 metallisches Silber — in Chlorsilber verwandelt — 5 Stärkezucker, 15 kohlensaures Natron und 200 Wasser.) Nach dem Eintragen der Silberlösung lässt man noch einige Minuten kochen, lässt den Niederschlag absetzen und wäscht ihn nach dem Abgiessen zuerst mit schwacher Salzlösung zuletzt mit Wasser aus. Das so dargestellte Silber ist hellgrau mit einem Stiche ins Gelbliche. Auf 300° erhitzt wird es silberweiss. Es ist in Salpetersäure ohne Rückstand löslich. Ein ungenügendes Resultat erhält man, wenn die ammoniakalische Silberlösung mit der Zucker- und Natronlösung gemischt und dann erhitzt wird. Es scheidet sich dann Chlorsilber aus, welches nicht mehr

zersetzt wird. Rohrzucker bewirkt nur unvollkommene Reduction. Milchzucker wirkt ziemlich gut, doch bleibt etwas Chlorsilber dabei unzersetzt.

---

7) Kommt Glykolsäure im Pflanzenreiche vor?

Dr. E. Erlenmeyer und Dr. Fr. Hoster haben in unreifen Trauben Oxalsäure als Kalksalz gefunden. Weniger sicher gelang es, Glykolsäure nachzuweisen, das Kalksalz, welches sie für glykolsauren Kalk zu halten geneigt sind, enthält 4 Aeq. Krystallwasser, der glykolsaure Kalk nur 3 Aeq. Der Wasserstoffgehalt wurde kleiner gefunden als der berechnete. Jedenfalls war das Salz nicht rein.

(Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.)

---

8) Analyse eines Meteoriten.

Bei Tourinnes-la-Grosse bei Löwen in Belgien ist am 7. Decbr. 1863 ein Meteorit gefallen, welchen Daubrée analysirt hat. Er gleicht in der Farbe den gewöhnlichen Meteoriten, man sieht darin Körner von Meteoreisen und Pyrit (nicht magnetisch). Er wird theilweise von Salzsäure zersetzt und giebt Schwefelwasserstoffgeruch. Beim Eindampfen wird die Masse gallertartig. Durch den Magnet lässt sich das Eisen ausziehen, während der Schwefelkies mit den Silicaten zurückbleibt. Das spec. Gew. ist 3,525.

Die Gesammtanalyse gab:

Eisen	11,65
Nickel	1,30
Zinn	0,17
Schwefel	2,24
Chromeisen	0,71
Kieselsäure	37,47
Thonerde	3,65
Eisenoxydul	13,89
Manganoxydul	Spuren
Magnesia	24,60
Kalk	2,61
Natron u. Kali	2,26
	99,72

Die Elemente sind folgendermassen gruppirt:

Eisen mit Nickel, Zinn, Spuren von Phosphor	8,67
Schwefelkies	6,06
Chromeisen	0,71
Silicate	84,28
	99,72

Der durch Salzsäure aufschliessbare Theil der Silicate beträgt 48,90 p.C., der unangreifbare 51,10 p.C. Die Sauerstoffverhältnisse des angreifbaren Theiles sind wie immer die des Peridots 1 : 1, die des nichtangreifbaren stehen nahe im Verhältniss des Augits 2 : 1, aber die Anwesenheit von Alkalien und der Thonerde macht es wahrscheinlich, dass auch ein Feldspath vorhanden ist, den der Verf. durch fernere Versuche zu trennen suchen wird.

(Compt. rend. LVIII, 169 (18. Jan. 1864).)

9) Verkauf von Chemikalien.

Natrium. Die Fabrikanten Bell Brothers in Newcastle on Tyne verkaufen das Pfund zu 3½ Thlr. Pr. Cour. Bestellungen direct an obige Adresse zu richten.

Thallium p. Grm. 3 Fr.,
Magnesium p. Grm. 6 Fr.,
Rubidium p. Grm. 4 Fr.,
Silicium, kryst., p. Grm. 5 Fr.,
Bor, kryst., p. Grm. 8—10 Fr.,
Palladium p. Grm. 6 Fr.,
Iridium p. Grm. 4 Fr.,
Osmium p. Grm. 6 Fr.
Rhodium p. Grm. 9 Fr.,
Ruthenium p. Grm. 12 Fr.

verkauft die „Platinschmelze und chemisches Laboratorium" von W. C. Heräus in Hanau bei Franfurt a. M.

Diese Fabrik verarbeitet gegenwärtig nur gegossenes Platin rein oder mit Zusatz von Iridium. Der Preis des Platins ist excl. Façon 1 Fr. = 8 Sgr. p. Grm. Altes Platin wird zu ⅘ zurückgenommen.

XLV.

Ueber das Conydrin.

Von

Theodor Wertheim.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Band XLVII).

I.

6 Wiener Centner = 336 Kilogrm. frischer Samen von *Conium maculatum* gaben neben 700 Grm. reinem Coniin, etwas mehr als 40 Grm. vollkommen reines Conydrin. Die grössere Hälfte dieses Quantums wurde durch fractionirte Destillation des rohen Coniin gewonnen; die kleinere Hälfte wurde aus den Blasenrückständen erhalten, welche die successive Destillation der schwefelsauren Auszüge des Samens mit Aetzkalk ergeben hatte. Bei der Schwerflüchtigkeit des Conydrins lag nämlich die Vermuthung nahe, dass es selbst beim raschesten Gange der Destillation den Wasserdämpfen nur unvollständig folge.

Dieser Voraussetzung zufolge wurde die Erschöpfung der Blasenrückstände in folgender Weise ausgeführt. Die Rückstände wurden mittelst Schwefelsäure neutralisirt und die vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirte Lösung im Wasserbade zur Trockene gebracht. Der trockene Rückstand wurde hierauf mit starkem Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug neuerdings zur Trockene verdampft, die trockene Masse mittelst concentrirter Kalilauge zersetzt, und die flockig getrübte Mischung mit Aether in grossem Ueberschusse anhaltend geschüttelt.

Aus der fast völlig farblosen Lösung schied sich alsdann beim freiwilligen Verdunsten Conydrin ab, das zu seiner völligen Reinigung nur einmaligen Umkrystallisirens aus Aether bedurfte.

Der Schmelzpunkt des Conydrins wurde = 120,65° C. gefunden.

Die Bestimmung des Siedepunktes ergab 224,45° C. bei 719,8 Millim. Barometerstand, oder 226,3° C. bei Normalbarometerstand.

Bezüglich des Verhaltens der Salze beschränkte ich mich auf folgende Beobachtungen:

a) Löst man Conydrin in wenig Weingeist auf und neutralisirt die stark alkalische Lösung sorgfältig mittelst verdünnter Schwefelsäure, so schiesst beim Verdampfen unter der Glocke der Luftpumpe das schwefelsaure Salz aus der syrupdicken Flüssigkeit in Form von flachen, ziemlich harten und vollkommen durchsichtigen farblosen Prismen an. Das Salz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

b) Neutralisirt man die concentrirte weingeistige Lösung von Conydrin sorgfältig mittelst verdünnter Salpetersäure, so bleibt bei der gleichen Behandlung das salpetersaure Salz in der Form eines dickflüssigen Syrups zurück, der allmählich zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt.

Es ist in Wasser und Weingeist schwerer löslich, als das schwefelsaure Salz.

c) Das chlorwasserstoffsaure und essigsaure Salz hinterbleiben bei der gleichen Behandlung als unkrystallisirbare syrupdicke Massen.

Bei der nahen Beziehung, in welcher das Conydrin zum Coniin steht, schien es mir vor Allem wünschenswerth zu ermitteln, ob es gleich dem Letzteren eine Imidbase ist. Zu diesem Behufe wurde das Verhalten des Conydrins gegen Jodäthyl untersucht und hierbei folgende Thatsachen festgestellt:

1. Erhitzt man eine Mischung von Conydrin und Jodäthyl im Verhältniss von 1 Aequivalent des ersteren zu etwas mehr als 1 Aequivalent des letzteren im Wasserbade, so tritt schon bei mässiger Erwärmung eine lebhafte Reaction ein. Hierbei löst sich das Conydrin zunächst im Jodäthyl auf; allein unmittelbar darauf erstarrt die ganze Masse unter Aufkochen zu einem gelblich gefärbten Krystallbrei. Durch Abpressen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man aber mit Leichtigkeit vollkommen farblose Krystalle.

Sie sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht lös-

lich, bräunen sich beim Trocknen im Wasserbade und nehmen selbst beim Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe einen Stich ins Gelbe an.

Die Analyse mittelst chromsauren Bleioxydes ausgeführt, gab folgende Zahlen:

1. 0,1832 Grm. Substanz lieferten 0,2713 Kohlensäure und 0,1230 Wasser.

Darnach ergab sich für die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	40,34	40,13
H	7,46	7,34

und die untersuchte Verbindung ist demgemäss, wie vorauszusetzen war, jodwasserstoffsaures Aethylconydrin.

Aus der wässerigen Lösung desselben scheidet concentrirte Kalilauge das Aethylconydrin in Form eines gelblich gefärbten ölartigen Körpers ab, der sich nach längerem Stehen unter der Glocke der Luftpumpe theilweise zu fächerförmig gruppirten Krystallnadeln umsetzt.

In Aether ist das Aethylconydrin weit löslicher als das Conydrin.

Unterwirft man die ätherische Lösung der Destillation, so geht, nachdem aller Aether entfernt ist, die Basis als ölartiges Destillat über, das nach einiger Zeit vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt.

2. Schliesst man Aethylconydrin mit einem geringen Ueberschusse von Jodäthyl in eine Glasröhre ein und erhält diese Mischung hierauf einige Zeit hindurch im Wasserbade bei einer Temperatur von 100° C., so bemerkt man beim Herausnehmen aus dem Wasserbade, dass die gesammte Mischung zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt ist.

Diese Krystallmasse lässt sich durch Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, mit Leichtigkeit von anhängendem Jodäthyl reinigen und bildet aus Alkohol umkrystallisirt und hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen, kleine und harte Kryställchen, die bei der Analyse genau die Zusammensetzung von jodwasserstoffsaurem Biäthylconydrin gaben.

Das Krystallsystem ist rhombisch.

Das jodwasserstoffsaure Biäthylconydrin ist in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe zunächst eine syrupdicke Flüssigkeit, aus welcher das Salz allmählich in Form von kleinen, harten und fast diamantglänzenden Kryställchen anschiesst.

Es wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von Kalihydrat als ein körnig krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

Trägt man in die wässerige Lösung frisch gefälltes Silberoxyd ein, so entsteht sofort Jodsilber in reichlicher Menge und die von dem entstandenen Jodsilber abfiltrirte wässerige Lösung besitzt einen zugleich kaustischen und bitteren Geschmack. Die freie Basis, die sie enthält, bleibt beim Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe als eine durchsichtige Masse von dicker Syrupconsistenz zurück, die der Luft ausgesetzt mit grosser Begierde Kohlensäure anzieht und intensiv bitter und zugleich stark ätzend schmeckt.

Die salzsaure Lösung der Basis gibt durch freiwilliges Verdunsten an der Luft eine syrupdicke Flüssigkeit, in der sich nach und nach lange dünne Krystallnadeln des chlorwasserstoffsauren Salzes bilden.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; fügt man zu der neutralen wässerigen Lösung eine möglichst neutrale Lösung von $PtCl_2$, so entsteht sogleich ein licht weingelber Niederschlag, der sich in siedend heissem Wasser reichlich löst, und aus dieser Lösung erhält man durch freiwilliges Verdampfen das Platindoppelsalz in sehr schönen orangerothen Krystallen des quadratischen Systems.

Aus dem weiter oben angeführten Verhalten des jodwasserstoffsauren Salzes gegen Kalilösung sowie aus den Eigenschaften der durch Silberoxyd abgeschiedenen Basis geht hervor, dass dieselbe als Ammoniumoxydbasis betrachtet werden muss, und dass das Conydrin folglich gleich dem Coniin eine Imidbase ist.

Schreibt man dem Coniin die Formel: $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$ zu,

so ergibt sich als der nächstliegende Ausdruck für die Zusammensetzung des Conydrins die Formel: $\left.\begin{matrix}\text{C}''_8\text{H}_{16}\text{O}_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$ und es werden sich demgemäss die Beziehungen zwischen dem Coniin und Conydrin auf jene Beziehungen zurückführen lassen, welche sich künftighin zwischen den beiden zweiatomigen Complexen $\text{C}''_8\text{H}_{14}$ und $\text{C}''_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ergeben werden.

Um mich der Lösung dieser Aufgabe zu nähern, unterwarf ich das Conydrin zunächst der Einwirkung der salpetrigen Säure. Ich verhehlte mir hierbei nicht, dass die Behandlung des Conydrins mit salpetriger Säure möglicher Weise die directe Bildung von Azoconydrin bewirken, und sonach völlig erfolglos für die Aufklärung der Beziehungen zwischen den beiden Coniumbasen bleiben könnte; da nämlich Coniin und salpetrige Säure erst beim Hinzutritt von 1 Molekül H_2O Azoconydrin hervorzubringen vermögen, so war nicht unwahrscheinlich, dass aus dem Conydrin, welches sich eben um den Mehrgehalt der Elemente von 1 Molekül Wasser, von dem Coniin unterscheidet, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure unmittelbar Azoconydrin entstehen könnte.

Der Verlauf der Reaction würde dann folgendem Schema entsprochen haben:

$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3\text{H}.$$

Diesen Fall ausgenommen, glaubte ich mir aber von dem Verlaufe der fraglichen Reaction einigen näheren Aufschluss über die Natur des Conydrins versprechen zu dürfen.

Das Ergebniss des Versuches liess jedoch beide Voraussetzungen unerfüllt; denn die salpetrige Säure zersetzt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei 100° C. das Molekül des Conydrins.

a) Löst man nämlich Conydrin unter sorgfältiger Abkühlung in concentrirter Salpetersäure auf und leitet durch die Lösung einen Strom von Stickoxydgas, so erwärmt sich die Mischung während des Durchleitens in beträchtlichem Grade, allein nach wieder erfolgter Abkühlung und Abdunstung der überschüssigen Salpetersäure unter der Glocke

der Luftpumpe liefert sie eine reichliche Krystallmasse von salpetersaurem Conydrin.

b) Bedeckt man den Boden eines Stehkölbchens mit einer dünnen Schichte von gepulvertem Conydrin und leitet sodann über dieselbe einen Strom von trockener salpetriger Säure, so erfolgt eine so reichliche Absorption derselben, dass 1 Molekül Conydrin beträchtlich mehr als 1 Molekül salpetrige Säure aufnimmt. Dabei verwandelt sich das Conydrin in eine syrupdicke Flüssigkeit von smaragdgrüner Farbe. Leitet man alsdann durch diese Flüssigkeit zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und später unter allmählich steigender Erwärmung bei 100° C. einen anhaltenden Strom von Kohlensäure, so stellt der Inhalt des Kölbchens, sobald keine salpetrige Säure mehr entweicht, eine mehr dünnflüssige und licht weingelb gefärbte Masse dar, die aber immer noch eine sehr grosse Menge salpetriger Säure gebunden hält.

Setzt man jetzt Wasser und hierauf unter sorgfältiger Abkühlung concentrirte Kalilauge zu und schüttelt schliesslich die Mischung anhaltend mit einem grossen Ueberschusse von Aether, so enthält dieser unverändertes Conydrin, das man durch Abdestilliren des Aethers und darauf folgende Sublimation mit Leichtigkeit in reinem Zustande gewinnen kann. Dieser Versuch wurde mit etwas mehr als 4 Grm. Conydrin ausgeführt.

Die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Conydrins wurde jedoch auch noch durch andere Versuche constatirt.

1. Mit einem Ueberschusse von wasserfreiem Baryt gemischt, lässt sich das Conydrin in einem auf 240° C. erwärmten Oelbade unverändert sublimiren.

2. Mit verdünnter Kalilauge in einer hermetisch verflossenen Glasröhre auf 200° C. erhitzt, bleibt es vollkommen unverändert.

3. Eben so wird es durch Schmelzen mit dem krystallisirten zweiten Hydrate des Kali durchaus nicht zersetzt.

4. Endlich verändert es sich auch nicht, wenn man es

mit verdünnter Schwefelsäure im hermetisch geschlossenen Glasrohre auf 200° C. erwärmt.

Dagegen wird durch Einwirkung von metallischem Natrium, gleich wie durch Einwirkung des Phosphorsäureanhydrides Coniin gebildet. Das gleichzeitig entstandene Natriumoxyd scheint aber hierbei mit dem gebildeten Coniin in Verbindung zu bleiben.

Schmilzt man nämlich Conydrin und wirft in die geschmolzene Masse Stücke von metallischem Natrium, so entwickelt sich Wasserstoffgas in reichlicher Menge bis sich zuletzt die blanken Kügelchen des überschüssigen Natriums in einer gelblichen sehr dickflüssigen und völlig homogenen Masse befinden, ohne dass eine weitere Gasentwicklung stattfände.

Die erkaltete Masse erstarrt sodann amorph; sie besitzt jetzt einen kaum wahrnehmbaren conydrinartigen Geruch; versetzt man sie aber mit Wasser, so wird dasselbe von dem überschüssigen Natrium heftig zersetzt, während sich gleichzeitig auf der Oberfläche des Wassers eine Schichte von Coniin abscheidet. Vermuthlich ist hier durch die Einwirkung des metallischen Natriums auf das geschmolzene Conydrin zunächst $\left\{\begin{matrix}\text{Coniin}\\ C_8H_{15}N\end{matrix}\right\}Na_2O$ gebildet worden, welches sodann beim Hinzufügen von Wasser sofort in freies Coniin und 2(NaHO) zerfällt.

Von hohem Interesse scheint nach einem Vorversuche die Reaction von Quecksilberoxyd auf das Conydrin zu sein.

Erwärmt man in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre eine wässerige Lösung von Conydrin mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in solchem Verhältnisse, dass auf 1 Aequivalent Conydrin 5 Aequivalente HgO kommen, bis auf 100° C. und unterhält diese Temperatur während 24 Stunden, so nimmt man beim Herausnehmen der Röhre aus dem Wasserbade wahr, dass das Quecksilberoxyd zu einem Gemenge von viel metallischem Quecksilber mit weniger Hg_2O reducirt worden ist. Metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydul befinden sich hierbei unter einer Schichte von harzartiger Beschaffenheit, die ihrerseits wie-

der von braunroth gefärbter wässeriger Flüssigkeit bedeckt ist.

Das Harz löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol und giebt damit eine tief braun tingirte äusserst bitter und widrig schmeckende Flüssigkeit, aus der durch Aether ein flockiger brauner Niederschlag gefällt wird, der jedoch kurz nach erfolgter Fällung wieder harzartig zusammenbackt.

Beim Oeffnen der Röhre ist keine Spur von Spannung bemerkbar, zum Beweise, dass durch diese Oxydation keine gasförmigen Producte gebildet werden. Der Umstand, dass bei einem Verhältnisse von 5 Aequivalenten HgO auf 1 Aequivalent Conydrin, der grössere Theil des Quecksilberoxydes die Reduction zu metallischem Quecksilber erfuhr, lässt mich vermuthen, dass bei dieser Reaction 2Θ mit 1 Aequivalent Conydrin in Wechselwirkung treten.

XLVI.

Beiträge zur Kenntniss des Coniins.

Von

Prof. **Theodor Wertheim.**

(Im Auszuge a. d. XLVIII. Bde. d. Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

II.

I. Azoconydrin.

Gestützt auf einen Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins, stellte ich in meiner ersten Arbeit (d. Journ. Bd. LXXXVI, 265) für diese Substanz die Formel $\mathfrak{C}_{32}H_{64}N_8\Theta_4$ auf.

Allein indem ich diesen Versuch mit gesteigerten Beimischungen von permanentem Gas wiederholte, gewann ich die Ueberzeugung, dass die damals ausgeführte Bestimmung

ein völlig irrthümliches Resultat geliefert habe; denn in dem Maasse, als das Verhältniss dieser Beimischung stieg, erhielt ich nach und nach immer kleinere Dampfdichten, bis sich zuletzt, und zwar erst bei einer Beimischung von 12—19 Volumen permanenten Gases auf 1 Volum Azoconydrindampf nahezu constante Werthe ergaben, aus denen sich (atmosphärische Luft = 1) die Dampfdichte des Azoconydrins = 5,39, und mithin die Formel dieser Substanz = $C_8H_{16}N_2O$ ableiten liess.

Der Irrthum wurde hauptsächlich durch die unrichtige Beobachtung herbeigeführt, dass die bei jenem Versuche in Anwendung gebrachte Gasmenge bei der eingehaltenen Temperatur hingereicht habe, die ganze Menge des in die Substanzröhre eingetragenen Azoconydrins in Dampf zu verwandeln

Meinen neueren Erfahrungen zufolge würde aber selbst eine weit grössere Menge Wasserstoffgas, als zur Verwendung kam, noch nicht hingereicht haben, diess zu bewirken.

Man kann vielleicht trotz der wesentlich verschiedenen Umstände der Bildung, vorläufig die Annahme festhalten, dass das Azoconydrin eine den Gries'schen Substanzen ähnliche Molecularbeschaffenheit besitze und aus dem Coniin durch Aufnahme der Elemente des Wassers und durch Substitution von 1 Aeq. H durch 1 Aeq. (1 einatomigen) N hervorgegangen sei? obwohl die dabei vorauszusetzende Einatomigkeit des Stickstoffes manches Bedenken hervorrufen kann. Unter dem Namen Stickoxydpiperidin habe ich ein Product beschrieben (d. J. LXXXVI, 265) das durch Einwirkung der salpetrigen Säure aus dem Piperidin entsteht. Dasselbe zeigte, wie ich sogleich bemerkte, eine auffallende Aehnlichkeit der äusseren Eigenschaften mit dem Azoconydrin; schon früher war ferner von Charles Wood in Hofmann's Laboratorium eine basische Substanz untersucht worden (Ann. d. Ch. Bd. XCVI, p. 96), von welcher Hofmann vermuthete, dass sie als Stickoxyd-Naphtylamin angesehen werden könnte. Ueberdiess spricht Hofmann bei dieser Veranlassung die Muthmassung aus, dass dieser Fall von Substitution kein

vereinzeltes Vorkommen bilden, sondern vielmehr eine allgemeinere Bedeutung besitzen dürfte.

Ich dachte daher, so lange die falsche Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins die Annahme einer complicirteren Zusammensetzungsweise unterstützte, zunächst an solche Complicationen, bei welchen die Stickoxydsubstitution als Factor fungiren könnte, und stellte meine nächsten Versuche hauptsächlich in der Absicht an, diese Vorstellung zu prüfen.

Zu diesem Ende wurde, da das gleiche Mittel beim Stickoxydpiperidin zum Ziele geführt hatte, zuerst die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascenti* auf das Azoconydrin untersucht.

Zu einer Mischung von 2 Volumen concentrirter Salzsäure mit 10 Volumen Wasser wurde eine Lösung von 3—4 Grm. Azoconydrin im vierfachen Volum Alkohol zugesetzt und ein Ueberschuss von granulirtem Zink in die Flüssigkeit eingetragen; die Mischung erwärmte sich, obgleich lange Zeit hindurch nur eine äusserst geringe Wasserstoffentwicklung stattfand. Nachdem sich endlich nach mehrmaligem Zusatze von Säure eine deutliche Wasserstoffentwicklung eingestellt hatte, wurde die Flüssigkeit vom unaufgelösten Zink abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Aus dem trockenen Rückstande zog Weingeist, in kleiner Menge zugesetzt, salzsaures Coniin in reichlicher Menge aus. Der geringe Salzrückstand, den hierbei der Weingeist hinterlassen hatte, wurde mittelst Platinchloridlösung ausgefällt und der erhaltene Niederschlag auf seinen Platingehalt geprüft.

Im Niederschlage wurden 43,34 p.C. Platin gefunden; Ammoniumplatinchlorid verlangt nun 44,34 p.C. Platin, die Abweichung lässt sich wohl durch Verunreinigung des gefällten Platinsalmiaks mit einer geringen Menge Coniinplatinchlorid erklären.

Das Azoconydrin bietet also in seinem Verhalten zu nascirendem Wasserstoff die grösste äusserliche Aehnlichkeit mit dem Stickoxydpiperidin; was aber das Schema des Vorganges betrifft, so unterscheidet es sich natürlich sehr wesentlich von jenem beim Stickoxydpiperidin.

Das bezügliche Schema beim Stickoxydpiperidin hat folgende Gestalt

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + 6\text{H} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3.$$

Das entsprechende Schema für das Azoconydrin aber stellt sich in nachstehender Weise dar

$$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} + 4\text{H} = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3.$$

Metallisches Natrium in grösseren Stücken wirkt auf Azoconydrin bei einer Temperatur von 170—190° C. ziemlich träge ein. Es entwickelt sich dabei allmählich eine beträchtliche Menge Gas; der Rückstand färbt sich braunroth und verbreitet einen penetranten Geruch nach Coniin, das er neben unverändertem Azoconydrin in ziemlicher Quantität enthält. Vergrössert man aber die einwirkende Oberfläche des Metalles, indem man bei etwa 160° C. durch Schütteln der Flüssigkeit das darin schwimmende Natrium in äusserst kleine Tropfen zertheilt, so läuft die Reaction mit der grössten Heftigkeit ab.

Das erhaltene Gasgemenge bestand aus 11,5 p.C Wasserstoff und 88,5 p.C. Stickstoff.

Der Rückstand in dem Retörtchen zeigte einen penetranten Geruch nach Coniin, neben welchem, nachdem das überschüssige Natrium mechanisch beseitigt war, bei der Befeuchtung mit Wasser ein sehr starker Geruch nach Ammoniak hervortrat.

Ich schloss hieraus, dass in dem Rückstande Natriumamid enthalten sei, eine Annahme, welche auch durch die angeführte Zusammensetzung des Gasgemisches unterstützt wird.

Da nämlich das Azoconydrin nach dem Schema

$$2(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}) + 2\text{Na}_2 = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} + 2(\text{Na}_2\text{O}) + 2\text{N} + 2\text{H}$$

neben Coniin und Natriumoxyd gleiche Volumen Stickstoff und Wasserstoff liefern müsste, während das entwickelte Gas nur $\frac{1}{4}$ seines Volums an Wasserstoff enthielt, so darf man wohl annehmen, dass parallel mit dem durch das angeführte Schema dargestellten Zersetzungsvorgange noch ein zweiter Zersetzungsvorgang, und zwar im grösseren Massstabe stattfand, der durch das nachstehende Schema veranschaulicht wird

$$4(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}) + 10\text{Na} = 4(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}) + 2(\text{NH}_2\text{Na}) + 4(\text{Na}_2\text{O}) + 2\text{N}.$$

Bevor ich jedoch zur Darlegung der Resultate meiner

Arbeit über das Conylen übergehe, habe ich noch einige das Azoconydrin betreffende Daten zur Vervollständigung meiner früheren Mittheilungen nachzuholen.

1. In Essigsäurehydrat und Ameisensäurehydrat löst sich das Azoconydrin reichlich auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt; dessgleichen werden diese Säuren durch schwache Erwärmung vollständig verflüchtigt, während unverändertes Azoconydrin zurückbleibt.

2. Wasserfreie Blausäure wird von Azoconydrin unter merklicher Erwärmung in grosser Menge absorbirt, allein Zusatz von Wasser zu der mit Blausäure gesättigten Flüssigkeit scheidet unverändertes Azoconydrin ab.

Diese Abscheidung von Azoconydrin durch Zusatz von Wasser erfolgt auch, wenn die Mischung von Azoconydrin und Blausäure vorher im hermetisch verschlossenen Glasrohre auf 100° C. erwärmt wurde.

3. Schwefligsaures Gas wird von Azoconydrin in grosser Quantität absorbirt; bei schwacher Erwärmung geht das absorbirte schwefligsaure Gas vollständig fort und es bleibt reines Azoconydrin zurück.

2. Conylen und Conylenverbindungen.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Conylen wurde nach dem in meiner ersten Publication über diesen Gegenstand beschriebenen Verfahren dargestellt. Da ich aber diessmal weit grössere Mengen von Azoconydrin der Zersetzung unterwarf, so bemerkte ich bei der Rectification des rohen Conylen, dass demselben ein weit weniger flüchtiger Körper, etwa im Betrage eines Zehntheils seines eigenen Gewichtes, beigemengt sei. Das schwerer flüchtige Product wurde durch fractionirte Destillation von dem Conylen getrennt und für eine spätere Untersuchung aufbewahrt.

Es schien mir nicht unwichtig, die Frage zu entscheiden, ob die so ausnehmend giftigen Eigenschaften des Coniins auf das Conylen zurückgeführt werden können. Die in dieser Beziehung vorgenommene Vergleichung mit dem Coniin gab folgende Resultate: 0,21 Coniin tödteten ein

junges Kaninchen binnen 3½ Minuten, 0,54 Conylen bewirkte bei einem zweiten Kaninchen von derselben Brut einen über eine Stunde andauernden Zustand von Betäubung, ohne Krämpfe oder Lähmungszustand zu verursachen. Jedenfalls geht aber wohl aus dem vollständigen Fehlen von Convulsionen und Lähmungserscheinungen hervor, dass die Einwirkung des Conylens auf den Organismus mit jener des Coniins nichts gemein hat. Nach zwei Stunden hatte sich das Thier wieder vollständig erholt. 1 Milligrm. Coniin tödtete ein Rothkehlchen binnen ½ Minute, 1 Milligrm. Conylen bewirkte bei einem zweiten Rothkehlchen von derselben Brut keine wahrnehmbare Störung des Befindens.

9 Grm. Conylenbromid wurden, um daraus Diacetylconylen darzustellen, in Befolgung der Würtz'schen Methode mit 11 Grm. essigsaurem Silberoxyd, d. i. etwas mehr als 2 Aeq. des letzteren auf 1 Aeq. des ersteren und mit so viel Eisessig, dass das ganze eine breiartige Mischung bildete, in eine Retorte eingetragen; es trat deutliche Erwärmung und gleichzeitige Bildung von Bromsilber ein. Um die Reaction zu unterstützen, wurde ein Kühlapparat angepasst und die Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse in ein auf 120—140° C. erwärmtes Oelbad eingesenkt. Die Erwärmung wurde eine Stunde lang unterhalten und hierauf das Abdestilliren bei der gleichen Temperatur begonnen und bei steigender Temperatur fortgesetzt. Es ging zuerst eine Mischung von Essigsäure und einem viel schwerer flüchtigen Stoffe und schliesslich, während das in das Retörtchen eingesenkte Thermometer einen nahezu constanten Siedepunkt von circa 225° C. zeigte, der schwerflüchtige Körper allein ohne Beimischung von Essigsäure über. Dieser Körper besitzt eine deutlich saure Reaction und einen pfeffermünzartigen Geruch. Die Bestimmung des spec. Gew. ergab bei 18,2° C. 0,98866.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab die Zusammensetzung des Diacetylconylens.

	Gefunden.	Berechnet.
C	63,31	63,15
H	9,24	8,77
O	27,45	28,08
	100,00	100,00

Eine zweite mit 60 Grm. Conylenbromid ausgeführte Operation lieferte 24 Grm. reines Diacetylconylen, die in nachstehender Art zur Darstellung des Alkohols verwendet wurden. Sie wurden mit ihrem gleichen Gewichte gepulverten Kalihydrat in ein tubulirtes Retörtchen eingetragen. Nach einiger Zeit trat eine ziemlich starke Erwärmung ein; die eingetretene Reaction wurde befördert, indem das Retörtchen mit aufwärts gerichtetem Halse an einen Kühlapparat angepasst und hierauf im Oelbade längere Zeit hindurch auf 120—140° C. erwärmt wurde. Die alsdann vorgenommene Destillation begann erst bei einer Temperatur des Oelbades von 230—240° C. und ging selbst bei dieser Temperatur nur sehr träge vor sich. Hierbei ging zuerst ein ölartiger, sehr blassgelb gefärbter Körper, und schliesslich in geringerer Menge eine stärker weingelb gefärbte Flüssigkeit von sehr dickflüssiger Beschaffenheit über. Die Menge der ersten dünnflüssigeren Partie betrug beiläufig 5—6 Grm., während der dickflüssige Antheil nicht völlig 2 Grm. ausmachte.

Die Analyse des dickflüssigen Oeles gab folgende Resultate:

0,1443 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,3560 Grm. Kohlensäure und 0,1450 Grm. Wasser. Diese Zahlen ergeben aber die nachstehende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	67,28	66,67
H	11,16	11,11

und die beigefügte Berechnung entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_8''H_{14}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Das dickflüssige Oel ist folglich Conylenalkohol.

Der Conylenalkohol stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist. Er ist in Wasser fast unlöslich, in Weingeist und Aether löslich und von schwach aromatischem Geruche.

Der minder schwerflüchtige und dünnflüssigere Antheil des Destillates wurde nun einer nochmaligen Rectification unterworfen, und die hierbei zuerst übergehende Portion gleichfalls der Analyse unterworfen.

Dieselbe ergab die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	70,87	71,11
H	11,37	11,11

Die beigefügte Berechnung entspricht aber der Formel des Diconylenalkohols = $C_{16}H_{30}O_2$. — Dessenungeachtet scheint es mir unwahrscheinlich, dass die untersuchte Substanz Diconylenalkohol sein sollte; denn nach der Analogie mit dem entsprechenden Aethylenalkohol müsste der Diconylenalkohol schwerer flüchtig sein als der einfache Conylenalkohol, während das Gegentheil stattfindet; vielleicht lag also hier eine zufällig dem Aequivalentverhältniss entsprechende Mischung von Conylenalkohol und Conylenäther vor.

Was die Darstellung des Conylenäthers betrifft, so konnte ich auf dem von Würtz für die Darstellung des Aethylenäthers eingeschlagenen Umwege nicht zum Ziele gelangen, da mir zu wenig Material zur Verfügung stand. Ebenso wenig gelang aber der Versuch, den Aether direct durch Zersetzung des Bromides mittelst Aetzkali zu erhalten, wiewohl ein in dieser Richtung früher angestellter Versuch den besten Erfolg zu versprechen schien. Ich erhielt, als ich den Versuch im grösseren Massstabe wiederholte, Gemische von flüchtigen Körpern, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zum Theil beträchtlich höher, zum Theil beträchtlich tiefer als beim Conylenoxyd lag, und deren Trennung nicht gelang. Was das Verhalten des Conylenbromides zu Ammoniak betrifft, so lieferten die in verschiedener Weise ausgeführten Versuche keinerlei basische Körper. Sättigt man eine Auflösung von Conylenbromid in Weingeist mit Ammoniakgas und erwärmt die so erhaltene Mischung in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre längere Zeit in siedendem Wasser, so scheidet sich zwar Bromammonium in grosser Quantität aus, allein Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung eines neutralen ölartigen Körpers, der immer noch sehr viel Brom enthält; vielleicht entsteht hierbei Einfach-Bromconylen = $C_8H_{13}Br$?

XLVII.
Ueber das Nitrobenzil.

Von

N. Zinin.

(Aus d. Bullet. de l'academie imp. de St. Pétersbourg.)

Wenn man auf einen Gewichtstheil Desoxybenzoin acht Gewichtstheile Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gew. einwirken lässt, so schmilzt dasselbe bei schwachem Erwärmen zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Kochen bald zu Boden sinkt, es entwickeln sich viel rothe Dämpfe, und wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, bis ungefähr die Hälfte verdampft ist, so löst sich alles auf. Giesst man nun den Rückstand in sein 20faches Volumen Wasser, kocht ihn damit und giesst die Auflösung vom Bodensatze ab, so bleibt ein gelber schmelzbarer aber in der kochenden Auflösung unlöslicher Körper zurück. Wir wissen, dass die Auflösung eine der Nitrobenzoësäuren enthält; von dem gelben Körper erhielt ich jederzeit fast zwei Theile aus drei Theilen Desoxybenzoin. Zugleich mit ihm und der Nitrobenzoësäure bildet sich gewöhnlich etwas Benzil.

Denselben gelben Körper erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. auf Benzoin. Am vortheilhaftesten ist es, 1 Theil Benzoin auf 3 Theile Säure zu nehmen und nicht mehr als 10 Grm. Benzoin auf einmal in Arbeit zu nehmen. Wenn man das Benzoin in die auf 0^0 C. erkältete Säure einträgt, so schmilzt es sogleich und löst sich beim Umschütteln ohne Entwickelung rother Dämpfe zu einer braungelben Flüssigkeit auf; bald aber fängt diese an sich zu erwärmen und rothe Dämpfe auszustossen, worauf eine heftige Reaction eintritt, begleitet von heftiger Erwärmung, Kochen und Entwickelung einer grossen Menge rother Dämpfe. Bis zu dieser Reaction darf man es nicht kommen lassen, sondern die Flüssigkeit, sobald das Benzoin sich aufgelöst hat, schon nach wenigen

Secunden in kaltes Wasser giessen, welches man umschüttelt. Man erhält nun auf dem Boden des Gefässes eine dicke ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Auswaschen zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser, in der Kälte und sogar bei einer Temperatur von ungefähr 10° C., ziemlich hart und fast farblos ist, und sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge Aether auflöst. 4 Theile Benzoin geben ungefähr 6 Theile des ölartigen Körpers. Aus der ätherischen Lösung setzt sich bald eine grosse Menge eines schwefelgelben Körpers in Form von Körnern ab, welche aus Blättchen oder flachen Nadeln bestehen. Einmal ausgeschieden löst sich der Körper nicht mehr, sogar in einer viel grösseren Menge kochenden Aethers, er ist jedoch immer in Aether noch leichter löslich als in Weingeist. In 72prctg. Weingeist schmilzt er nicht beim Kochen und aus der Lösung darin krystallisirt er beim Erkalten in sehr kleinen flachen Nadeln oder Blättchen, wobei die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur wenig aufgelöst enthält, ganz gesteht; in Wasser ist er unlöslich. Man erhält von dem gelben Körper gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des angewandten Benzoins; neben ihm bildet sich noch ein anderer, ölartiger Nitrokörper, welcher in der ätherischen oder alkoholischen Lösung zurückbleibt. Um den gelben Körper vollständiger aus der ätherischen Lösung auszuscheiden, ist es gut, dieser Lösung ihr gleiches Volum 85 bis 90prctg. Alkohol zuzusetzen. Umkrystallisiren kann man ihn entweder aus Alkohol oder auch aus starker Salpetersäure, in welcher er sich beim Kochen ohne Veränderung auflöst; Aether anzuwenden ist deshalb nicht vortheilhaft, weil in ihm selbst in der Kälte noch viel gelöst bleibt. Auch in starker, kochender Essigsäure löst sich der gelbe Körper, aber nicht so leicht als in Salpetersäure. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus Aether und Alkohol, dann aus Salpetersäure und endlich aus reinem Alkohol gereinigte Körper schmilzt in dünnen Schichten bei 110° C.; bei stärkerem Erhitzen destillirt er zwar grösstentheils über, aber nicht ganz ohne Zersetzung, und er kann daher durch Destillation nicht gereinigt werden. Ein Theil des reinen Körpers erfordert zu seiner Auflösung 30 Theile kochenden

Alkohol von 85 p.C. und 2 Theile von 92 p.C. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Erkalten 85 p.C. des gelösten Körpers aus. — Der Körper enthält Stickstoff und ist ein Nitrokörper; seine Analysen haben folgende Resultate gegeben:

0,467 gaben 0,961 Kohlensäure und 0,138 Wasser, folglich 65,67 p.C. Kohlenstoff und 3,76 p.C. Wasserstoff.

0,430 gaben 1,040 Kohlensäure und 0,145 Wasser, folglich 65,96 p.C. Kohlenstoff und 3,74 p.C. Wasserstoff.

0,485 Grm. gaben beim Verbrennen nach der Methode von Dumas 25 C.C. Stickstoff bei +20° C. und 0,748 M. B. St., folglich 5,79 p.C. Stickstoff.

0,531 Grm. gaben nach demselben Verfahren 27 C.C. Stickstoff bei +23° C. und 0,748 M. B. St., folglich 5,63 p.C Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{14}H_9NO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{14}	65,88	65,67	65,96
H_9	3 53	3,76	3,74
N	5,49	5,79	5,63
O_4	25,10	—	—

Der Körper ist also seiner Zusammensetzung nach Nitrobenzil, ich bemerke aber, dass ich durch die Einwirkung von Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. auf Benzil nicht diesen Körper, sondern einen anderen erhalten habe, welchen ich später beschreiben werde.

Beachtung verdient das Zerfallen des Nitrobenzils bei der Einwirkung von Aetzkali in alkoholischer Lösung. Wenn man einer gesättigten heissen Lösung des Körpers in 85 bis 90 prctg. Alkohol eine alkoholische Aetzkalilösung zusetzt, so fängt das Gemisch an zu kochen, nimmt eine blau- oder schmutzig-grüne Farbe an, welche bald verschwindet und in eine braungelbe übergeht, und die Flüssigkeit trübt sich durch Ausscheidung sehr feiner, nadelförmiger Krystalle. Wenn man mit dem Zusetzen der Kalilösung aufhört, sobald eine bleibende, schwache alkalische Reaction eingetreten ist, und nun erkalten lässt, so wird die über den Krystallen stehende Flüssigkeit nur

schwach gefärbt erscheinen, der mit starkem Alkohol ausgewaschene Niederschlag aber ganz farblos sein.

10 Grm. des gelben Körpers in 400 Grm. 90prctg. Alkohols durch Kochen gelöst und bis zur anfangenden Krystallisation erkaltet bedurften bis zum Eintreten einer schwachen aber nicht mehr verschwindenden alkalischen Reaction 90 C.C. Kalilösung, welche 4,5 Grm. KO, HO enthielt, und daraus wurden 6,4 bis 6,6 Grm. der feinen nadelförmigen Krystalle erhalten. Diese Krystalle sind ein Kalisalz, welches sich leicht in kochendem Wasser löst (1 Theil in $2\frac{1}{2}$ Theil); — beim Erkalten erfüllt sich diese Lösung mit seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen, beim Kochen aber, besonders wenn sie alkalisch ist, bräunt sie sich leicht an der Luft*). In starkem Alkohol ist das Salz ganz unlöslich und aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt; aus der heissen Lösung in schwachem Weingeiste krystallisirt es beim Erkalten in mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser. Durch Zusatz von Säuren wird aus dem Salze die Säure in gelatinösen Flocken ausgeschieden, welche in Aether, Alkohol und sowohl kaltem als kochendem Wasser gänzlich unlöslich sind; beim Kochen mit Wasser fällt der gelatinöse Niederschlag gleichsam zusammen und setzt sich nun leichter zu Boden. In den wässrigen Lösungen der Alkalien löst sich die Säure leicht auf. Das Ammoniaksalz ist dem Kalisalze ähnlich, aber es krystallisirt besser aus der wässrigen Lösung, man erhält es immer gelblich gefärbt, und es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Vermischen einer verdünnten heissen Lösung des Kalisalzes mit einer heissen Lösung von Chlorbaryum in stöchiometrischen Verhältnissen oder mit einem kleinen Ueberschusse des letzteren, trübt sich die Flüssigkeit bald durch das sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidende Baryumsalz. — Das Silbersalz, welches in Wasser unlöslich ist, scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit einer Silberlösung als pulverförmiger Niederschlag aus; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Bei der trocknen De-

*) In starker Kalilösung ist das Salz fast unlöslich.

stillation giebt das Kalisalz ein Destillat, welches Anilin enthält und beim Erhitzen bis zur Verkohlung blähet es sich sehr stark auf, so dass man zum Verbrennen des Salzes verhältnissmässig grosse Tiegel anwenden muss; die sehr poröse kohlige Masse brennt sich leicht weiss. Das Baryumsalz brennt wie Zunder und verpufft nur wenig. Das Silbersalz fängt beim Erhitzen an der Luft mit einer leichten Verpuffung an zu glimmen, entwickelt viel gelbbraune Dämpfe, welche nach Azobenzid und Anilin riechen und sich an kalten Körpern als Flocken verdichten, und es bleibt mit dem Silber viel Kohle zurück, welche jedoch leicht wegbrennt.

0,355 Grm. vollkommen reinen bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben beim Verbrennen, Befeuchten des Rückstandes mit Schwefelsäure und Glühen 0,177 Grm. Kaliumsalz der Schwefelsäure, also 22,35 p.C. Kalium.

0,604 Grm. desselben Salzes gaben 1,002 Kohlensäure und 0,132 Wasser, folglich 45,24 p.C. Kohlenstoff und 2,42 p.C. Wasserstoff.

0,507 Grm. des Salzes gaben nach der Methode von Dumas 35 C.C. Stickstoff bei 20° C. und 0,7545 M. B. St., folglich 7,86 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NKO_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_7	45,08	45,24
H_4	2,31	2,42
N	8,09	7,86
K	22,54	22,35
O_2	—	—

Das Baryumsalz erhielt ich immer von schwach gelblicher Farbe. Aus der Lösung des reinen Kalisalzes, welche durch einen Tropfen Ammoniak kaum alkalisch gemacht war, niedergeschlagen, gut ausgewaschen und bei 120° C. getrocknet gab es folgende Resultate:

0,344 Grm. gaben 0,166 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,55 p.C. Baryum.

0,378 Grm. von einer anderen Bereitung hinterliessen nach der Verbrennung 0,182 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,49 p.C. Baryum.

0,690 Grm. gaben 0,971 Kohlensäure und 0,135 Wasser, olglich 38,37 p.C. Kohlenstoff und 2,17 p.C. Wasserstoff.

0,821 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 2 C.C. Stickstoff bei +20° C. und 0,756 M. B. St., folgch 7,20 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NBaO_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_7	38,51	38,37
H_4	1,97	2,17
N	6,91	7,20
Ba	33,82	33,55—33.49
O_2	—	—

Das Baryumsalz bildet sich auch bei der Einwirkung on Barytwasser auf eine weingeistige Lösung von Nitroenzil, allein wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse ler in dieser Reaction theilnehmenden Körper kann auf sie eine bequeme und vortheilhafte Darstellungsmethode basirt verden.

Das Silbersalz bietet sowohl wegen seiner eigenen als uch wegen der Eigenschaften der Säure keine hinreichende Garantie der Reinheit dar; ich habe aber doch bei zwei Portionen von verschiedener Bereitung, welche aus mögichst neutralen Lösungen erhalten waren, den Silbergehalt estimmt und zufriedenstellende Resultate erhalten:

0,317 Grm. Silbersalz gaben bei der Verbrennung),139 Grm. oder 44,16 p.C. Silber.

0,412 Grm. gaben 0,181 Grm. oder 43,93 p.C. Silber.

Die Formel $C_7H_4NAgO_2$ verlangt 44,62 p.C. Silber.

Die aus einer erwärmten verdünnten Lösung des Kaiumsalzes durch verdünnte Salpetersäure gefällte, mit kalem Wasser gut ausgewaschene und zuerst unter der Luftumpe über Schwefelsäure, dann aber bei 120° C. gerocknete Säure hatte das Ansehen einer zusammengebackeen, gelblichen Masse, welche ein fast farbloses Pulver ab; in trockenem Zustande verändert sie sich beim Aufewahren nicht. Die frischgefällte Säure nimmt nach dem Trocknen ein viel kleineres Volumen ein, ähnlich wie diess ei allen gelatinösen Niederschlägen geschieht. Bei der Analyse gab die Säure folgende Resultate:

0,312 Grm. gaben 0,709 Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser, folglich 61,97 p.C. Kohlenstoff und 3,84 p.C. Wasserstoff.

0,411 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 40 C.C. Stickstoff bei +19° C. und 0,748 M. B. St., folglich 11,00 p.C. Stickstoff.

Daraus berechnet sich die Formel $C_7H_5NO_2$, welche verlangt.

	Berechnet.	Gefunden.
C_7	62,22	61,97
H_5	3,70	3,84
N	10,37	11,00
O_2	23,70	

Die neue Säure, welche man ihrer Zusammensetzung nach Azobenzoësäure nennen kann, zeichnet sich durch ihre Unlöslichkeit aus. Nur starke Salpetersäure löst sie beim Kochen auf und giebt damit eine neue Säure, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber leicht löslich ist und daraus beim Erkalten gut krystallisirt.

Die gelbe oder bräunliche alkoholische Flüssigkeit, welche bei der Bereitung des Kaliumsalzes der Azobenzoësäure aus Nitrobenzil von diesem Salze abgegossen worden war, enthält ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Kaliumsalz einer besonderen Säure. Die Auflösung dieses Salzes bräunt sich leicht und schnell beim Abdampfen; selbst wenn man bei seiner Bereitung einen Ueberschuss von Aetzkali so sehr vermieden hat, dass nach dem Verdampfen des Weingeistes und dem Vermischen mit Wasser noch etwas unverändertes Nitrobenzil sich absetzt, so ist dennoch der salzige Rückstand sowohl als auch seine Auflösung in Wasser sehr braun. Aus der letzteren scheiden Säuren beim vorsichtigen Zusetzen zuerst braune Flocken aus, wodurch die Farbe der Flüssigkeit heller wird und nun bei neuem Zusatze von Säure einen weniger gefärbten Niederschlag giebt. Durch fractionirtes Fällen mit verdünnter Salpetersäure kann man eine ziemlich reine Säure erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus der heissen wässrigen mit Thierkohle behandelten Lösung sich in vollkommen farblosen, aus feinen sternförmig zusammengewachsen *Nadeln* bestehenden Körnern ausscheidet. Die Säure ist

ziemlich leicht in kaltem, viel leichter aber noch in heissem Wasser löslich; sie enthält keinen Stickstoff. Das Ammoniaksalz, sowie auch das Kaliumsalz sind sehr leicht löslich; auch das Baryumsalz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus letzterem bei der Verdampfung in Schuppen. Das Silbersalz erhält man beim Vermischen einer Lösung eines der drei eben genannten Salze mit einer Silberlösung als weissen pulverförmigen Niederschlag; es ist in kaltem Wasser unlöslich oder doch sehr schwer löslich, in kochendem bräunt es sich, der grösste Theil davon löst sich auf und aus der Lösung setzen sich beim Erkalten blättrige Krystalle in erheblicher Menge ab. Wegen der Schwierigkeit der Reinigung habe ich noch nicht hinreichendes Material zur genaueren Untersuchung dieser Säure bereiten können, aber die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

0,284 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes liessen bei der Verbrennung 0,126 Grm. oder 44,36 p.C. Silber zurück.

0,253 Grm. desselben Salzes gaben ferner beim Verbrennen 0,322 Kohlensäure und 0,053 Wasser, folglich 34,71 p.C. Kohlenstoff und 2,32 p.C. Wasserstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
C_7	34,28	34,71
H_5	2,04	2,32
Ag	44,08	44,36
O_2	—	—

Dieses Resultat lässt den Schluss zu, dass die bei der Einwirkung von Aetzkali auf das Nitrobenzil auftretende zweite Säure gleiche Zusammensetzung mit der Oxybenzoësäure hat, und giebt die Möglichkeit, das Zerfallen des Nitrobenzils in dieser Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_{14}H_9NO_4 + 2.KHO = C_7H_4NKO_2 + C_7H_5KO_3 + H_2O.$$

Und in der That, die Elementarzusammensetzung der bei der Reaction gebildeten Körper, die Menge des in die Reaction eintretenden Kali und die Menge des dabei erhaltenen Kaliumsalzes der Azobenzoësäure entsprechen der aufgestellten Gleichung.

XLVIII.
Ueber die Aldehyde und Acetone oder Ketone.

Von

J. G. Gentele.

Die Aldehyde und Acetone unterscheiden sich darin von einander, dass erstere geschichtete substituirte Kohlensäuren und zwar geschichtete Acetone sind, wovon eines CHO, d. h. das Aceton der Ameisensäure $CO_2 + COH, HO$ ist. So sind die Aldehyde:

$CHO + CC_2H_2O$ des Aethylalkohols,
$CHO + CC_4H_5O$ des Propylalkohols,
$CHO + CC_6H_7O$ des Butylalkohols.

Die Acetone der zu diesen Alkoholen gehörigen Säuren sind das zweite Glied, $CC_2H_3O, CC_4H_5O, CC_6H_7O$, welches doppelt genommen auch dasselbe Volum wie die geschichteten Acetone haben muss, weil es zwei substituirte Kohlensäuren sind.

Dass die Aldehyde geschichtete und die Acetone einfache substituirte Kohlensäuren sind, erfolgt schon aus der Gleichung:

$$COCl + ZnC_2H_3 = COC_2H_3 + ZnCl,$$

und COCl ist auch als Aceton anzusehen.

Dass diese neutrale Verbindungen sind, ergiebt sich aus: $COH = CH_2 + CO_2$ und

$COC_2H_3 = (C(C_2H_3)_2 + CO_2)$,

eine natürliche Folge dieser Neutralität ist, dass alle Aldehyd- und Acetonverbindungen mit Säuren wieder Säuren sind, wie viele Atome Aceton oder Aldehyd mit 1 Atom einer Säure, und wie viele Atome einer Säure auch mit 1 At. eines Aldehyds oder eines Acetons verbunden sein mögen.

Dass dieselben sich nicht direct herstellen lassen, beweist nichts gegen ihre Existenz, denn auch die Aethersäuren der Alkohole, deren Aldehyd gemeint sein kann,

entstehen nicht mit den Aethern und der Säure direct, sondern indirect aus Alkoholen durch Einwirkung der Säuren darauf.

So regelmässig ist übrigens der Typus der Aceton- und Aldehydsäuren, dass er sich auch auf diejenigen organischen Verbindungen erstreckt, welche dem Kohlensäuretypus entsprechen, aber nicht substituirte Kohlensäuren sind. Das sogenannte Telluräthyloxyd, TeC_4H_5O, entsprechend TeO_2, ist in der organischen Chemie ein Aceton und zwar das der noch unbekannten Säure

$$TeO_2 + TeOC_4H_5, HO, \text{ analog}$$
$$CO_2 + COC_4H_5, HO$$

homolog mit dem Aceton der Propionsäure COC_4H_5. Es ist somit auch eine neutrale Verbindung und $2(TeOC_4H_5) = TeO_2 + Te(C_4H_5)_2$. Die Folge davon ist, dass die Verbindungen des Telluräthyloxyds u. s. w. mit Säuren ebenfalls saure Verbindungen, d. h. Acetonsäuren sind. Man hat den dargestellten Verbindungen die Formeln:

$$TeOC_4H_5, HO + TeOC_4H_5, NO_5 \text{ u. s. w.}$$

gegeben; sie müssen indessen $TeOC_4H_5 + TeOC_4H_5, NO_5, HO$ sein, d. h. es sind Säuren, in denen jedenfalls HO durch MO vertreten werden kann, und aus welchen Alkalien die sogenannte Base $TeOC_4H_5$ nicht abscheiden. Diese Homologie ist gewiss einer näheren Anschauung werth; der Unterschied zwischen COC_4H_5 und $TeOC_4H_5$ findet allerdings statt, dass letztere Verbindung sich direct mit Säuren verbindet, und dass HCl aus diesen Verbindungen $TeClC_4H_5$ abscheidet, was z. B. bei $COC_4H_5 + COC_4H_5, SO_3, HO$ nicht der Fall sein würde; allein Te hat grössere Affinität zu Cl als C und TeO_2, also auch $TeOC_4H_5$ haben grössere Affinität zu dem HO einer Säure als CO_2, also auch als COC_4H_5, mit welchem die Säure + dem H zu vereinigen ist.

XLIX.

Kleinere Notizen.

Von

J. G. Gentele.

I.

Die von Dessaignes, (Compt. rend. XLVII, 76) angeführte durch Oxydation der Aepfelsäure mit chromsaurem Kali erhaltene Malonsäure ist allen ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach identisch mit der Tabaksäure, *acide nicotique* Barral's, (Compt. rend. XXI, 137). Da Vauquelin, Goupil, (Compt. rend. XXIII, 51) und Reimann (Mag. Pharm. XXV, 2, 65) Gmel. Handb. IV. Aufl. V. 355 im Tabak nur Aepfelsäure fanden, Barral dagegen die durch beschränkte Oxydation derselben entstehende Malonsäure, so ist diess ein Beweis, dass diese Veränderung der Aepfelsäure im Tabak selbst unter gewissen Umständen vor sich gehen kann.

II.

Folgende Verbindungen des Schwefels entsprechen denen des Kohlenstoffs und sind mit denselben homolog:

1) $SO_2 + SOH, HO$. Unterschweflige Säure entsprechend $CO_2 + COH, HO$ der Ameisensäure.

2) $SO_2 + SOC_2H_3, HO$. Hobson's Methyldithionsäure (Chem. Soc. Quat. Journ. X, 243) entsprechend $CO_2 + COC_2H_3, HO$ der Essigsäure.

Es bleibt interessant, ihre entsprechenden Alkohole, Aldehyde, Acetone, Amide, herzustellen. Aus der Verbindung $SO_2 + SOCl$ würden sich nach folgender Gleichung alle die der Ameisensäure homologen Säuren darstellen lassen, welche den Säuren des Kohlenstoffs entsprechen.

$$SO_2 + SOCl + ZnC_4H_5 = SO_2 + SOC_4H_5 + ZnCl.$$

Folgt nun der Beweis, dass vorläufig

a) Die unterschweflige Säure nicht S_2O_2 ist, sondern $SO_2 + SOH, HO$, ferner dass die Säure $SO_2 + SOC_4H_5$ existirt und bereits hergestellt ist.

Die Chlorverbindung

$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOCl$ entsprechend

$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOH$ und daher neutral zersetzt sich mit ZnC_4H_5 zu der Verbindung

$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOC_4H_5$ und ZnCl.

Diese Verbindung ist die des Phenyloxyds mit der Säure des Schwefels, welche der Propionsäure entspricht.

Letztere Verbindung nun zersetzt sich mit verdünnten Säuren zu $C_{12}M_6S_2O_4$. Es ist diess unterschwefligsaures Phenyloxyd entstanden nach der Gleichung

$(C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + COC_4H_5) + 2.HO =$

$(C(C_4H)_2 + COC_2H_3, SO_2 + SOH) + CHO + CHC_2H_3, HO$

Alkohol.

Ueber die hier angeführten Facta, Kolbe, (Ann. Ch. Pharm. CXV, 352).

Auf dieselbe Art wird man

$\underbrace{C(C_4H)_2 + COC_2H_3, CO_3 + CO_2HO}$ durch PCl_5

Salicylige Säure.

in $C(C_4H)_2 + COC_2H_3, CO_2 + COCl$ eine neutrale Verbindung überführen, welche mit disponirtem H in

$C(C_4H)_2 + COC_2H_3, CO_2 + COH$

ameisensaures Phenyloxyd, mit ZnC_2H_3 in essigsaures Phenyloxyd, mit ZnC_4H_5 in propionsaures Phenyloxyd u. s. w. übergehen muss.

III.

Folgende Verbindungen des Stickstoffs sind denen des Kohlenstoffs und Schwefels auf dieselbe Weise homolog.

$NO_2 + NOH, HO$ unbekannt

$NO_2 + NOC_2H_3, HO$ Dinitromethylsäure

$NO_2 + NOC_4H_5, HO$ Dinitroäthylsäure.

Hierüber Frankland (Ann. Chem. Pharm. XCIX, 342).

IV.

Dass der Harnstoff eine durch Amid substituirte Kohlensäure, also COAd oder $CO_2 + CAd_2$ sei, geht aus seiner Bildung hervor, denn $COCl + 2.HAd = COAd + HCl, HAd$. Dass bei seiner Zersetzung Cyansäure und Amide des Cyans auftreten, ist bekannt. Das von Zinin, (Petersb. Acad. Bull. XII, 281) beschriebene Verhalten des Harnstoffs gegen substituirte Kohlensäuren, z. B. $CO_2 + CClC_2H_3$, Chloracetyl, $CO_2 + CClC_{12}H_5$, Chlorbenzoyl verdient eine weit grössere Aufmerksamkeit, als dieselbe bisher scheint gefunden zu haben. Die Bildungsweise der beschriebenen Producte zeigt den Weg, wie es gelingt, die Cyanamidverbindungen der organischen Säuren hervorzubringen. Man hat nämlich aus

$$CO_2 + CClC_2H_3 + 2.(COAd) = (CyAd, CO_2 + COC_2H_3, HO) + HCl.$$

$$CO_2 + CClC_6H_7 + 2.(COAd) = (CyAd, CO_2 + COC_2H_3, HO) + HCl$$

$$CO_2 + CClC_{12}H_5 + 2.(COAd) = (CyAd, CO_2 + COC_{12}H_5, HO) + HCl$$

Diese Verbindungen sind also keine Harnstoffe, sondern Cyanamidsäuren und müssen mit AgO Verbindungen eingehen, worin AgO das HO ersetzt. Aber stärkere Basen scheiden CyAd ab, das nun wie bei allen Cyanamidsäuren unter Wiederaufnahme von HO in Harnstoff oder seine Zersetzungsproducte zerfällt, wie es bei Parabansäure, Oxalursäure etc. der Fall ist.

Diese schönen Untersuchungen Zinin's müssen den Weg anbahnen, die Parabansäure, Oxalursäure und ihre Homologen darzustellen. Man hätte nämlich aus

$$2(COAd) + 2(COCl + CO) =$$
$$= (CyAd, 2(CO_2 + CO)) \text{ oder}$$
$$(CO_2 + COCy + CO_2 + COAd)$$

Parabansäure, die mit HO in

$CyAd, 2(CO_2 + COHO)$ übergeht. Da nun aber $COCl + CO$, Oxalchlorid nicht darstellbar ist, so wird man auf diesem Wege das Ziel schwerlich erreichen.

Aber ohne Zweifel wirken sowohl die dem Holzgeist homologen Chloräther, als die Glykoläther unter Umständen wie die durch Chlor substituirten Kohlensäuren, so dass man darstellen wird die Cyanamidalkohole beider noch folgenden Gleichungen:

1) $2(COAd) + (\underset{\text{Chlormethyl.}}{CHCl + CH_2}) =$

$$(CyAd, CHO + CH_2, HO) + HCl.$$

2) $2(COAd) + (\underset{\text{Aethylenchlorür.}}{CH_2 + CCl}) =$

$$(CyAd, CH_2 + CO, HO) + HCl.$$

Verbindung des Glykolalkohols mit CyAd.

Durch schickliche Oxydation muss nun aber

$CyAd, CH_2 + CO, HO$ in $CyAd, CO_2 + CO, HO$

übergehen, welches jedoch nur einfach oxalsaures Cyanamid ist. Aber

$$2(COAd) + 2(CH_2 + CCl) =$$
$$CyAd, 2(CH_2 + CO)2.HCl$$

und diese Verbindung giebt ohne Zweifel durch Oxydation die Parabansäure.

V.

Neuere Versuche scheinen an die Hand zu geben, dass Cyan auf Amide einwirkt. Es müssen nun unter geeigneten Umständen folgende Zersetzungen erfolgen, welche ich zur Ausführung empfehle, da sich ungemein wichtige Resultate davon erwarten lassen.

Z. B. $CO_2 + CAdC_2H_3 + 2Cy = (CyAd, CO_2 + CCyC_2H_3)$

Acetamid.

$$CHAd + CHC_2H_3 + 2Cy = (CyAd, CHCy + CHC_2H_3)$$

Aethylamin.

hieraus $CyAd, CHCy + CHC_2H_3 + 4.HO =$
$CyAd, CO_2 + COC_4H_5, HO.$

Ferner

$CO_2 + CAd + 2Cy = (CyAd + CO_2 + CCy)$

Oxamid.

$(CO_2 + CAd, CO_2 + CO, HO) + 2Cy =$

Oxaminsäure.

$$= CyAd, CO_2 + CCy + CO_2 + CO,HO$$

oder

$$CO_2 + CCy_2, CO_2 + COAd$$

Verbindungen, welche in die Derivatenreihe der Harnsäure gehören.

VI.

Der einfache Glykolalkohol $CH_2 + CO,HO$, dessen Aether das sogenannte Aethylenoxyd ist $= CH_2 + CO$, und das auch aus Hofmann's Aethylendiamin $CH_2 + CAd$ durch Einwirkung von $NO_3 = CH_2 + CO + 2HO + 2N$ auf dieselbe Weise erhalten wird, wie die gewöhnlichen Alkohole aus ihren Amiden, geht durch disponirten H wieder in den gewöhnlichen Alkohol über und zwar nach folgender Gleichung

$$CH_2 + CO,HO + CH_2 + CO,HO + 2H =$$
$$CH_2 + CO(CH_2 + CH)HO + 2.HO \text{ oder}$$
$$COH + CHC_2H_2, HO + 2.HO.$$

Hieraus folgt, dass die Verbindungen, welche entstehen, wenn der Glykolalkohol $CH_2 + CO,HO$ mit HJ, HBr, HCl behandelt wird, nicht salzsaure, jod- und bromwasserstoffsaure Glykolalkohole, sondern folgende Alkohole sind

$$COH + CH(CH_2 + CJ), HO$$
$$COH + CH(CH_2 + CBr), HO$$
$$COH + CH(CH_2 + CCl), HO$$

entstanden nach der Gleichung

$$CH_2 + CO,HO + CH_2 + CO,HO + HJ =$$
$$= CH_2 + CO(CH_2 + CJ)HO.$$

Ferner sind die Verbindungen der Art, wie Simpson's Glykolchloracetin oder essigsaures Chlorglykol (London Roy. Soc. Proceedings IX, 725. Journ. f. pr. Ch. LXXIX, 136) nichts anderes als essigsaures Chloräthyloxyd, nämlich

$$CH_2 + CO(CH_2 + CCl), CO_2 + COC_2H_3$$

meiner Schreibart.

$$COH + CH(CH_2 + CJ), CO_2 + COC_2H_3$$

muss identisch sein mit dem essigsauren Chloräthyloxyd, das durch Einwirkung von Chlor auf essigaures Aethyloxyd entsteht.

Die Aethylalkohole, in welchen 1 At. H durch I, Br, Cl

substituirt ist, sind also bereits hergestellt, ohne dass man es wusste. Durch disponirten H gehen sie wieder in den gewöhnlichen Alkohol über, indem H an die Stelle von I, Br, Cl tritt.

So wie es sich nun aber mit dem einfachen Glykolalkohol verhält, so auch mit den geschichteten; so mit

$$(CHC_2H_3 + CO, HO) + (CH_2 + CO, HO) =$$

dem sogenannten Propylglykol. Der Aether davon ist

$$(CHC_2H_3 + CO) + (CH_2 + CO)$$

das Propylenoxyd; und

$$CHC_2H_3 + CCl + CH_2 + CO,HO$$

ist einfach chlorirter Propylalkohol

$$= COH + CH(CHC_2H_3 + CCl), HO$$

und nicht einfach salzsaures Propylglykol.

Propylendiamin ist $CHC_2H_3 + CAd + CH_2 + CAd$.

Durch disponirten H gehen auch auf dieselbe Weise die sogenannten Zweifach-Schwefel-Aethyle-Butyle etc. mit disponirtem H in die Mercaptane derselben Alkohole über, so

$$(CH_2 + CS) + CH_2 + CS) + 2H =$$
$$CH_2 + CS(CH_2 + CH), HS = CSH + CHC_2H_3, HS$$

Mercaptan.

$$(CHC_2H_3 + CS) + (CH_2 + CS) + 2H =$$
$$CH_2 + CS(CHC_2H_3 + CH), HS = CHS + CHC_4H_5, HS$$

Propylmercaptan.

Aber dieses Verhalten zeigt noch einen nicht bemerkten Umstand.

$(CH_2 + CAd)$ wird mit disponirtem H werden

$$NH_2(CH_2 + CH) = NH_2C_2H_3,$$

und

$$CHC_2H_3 + CAd + CH_2 + CAd + 2H$$
$$= NH_2(C_4H_5) + NH_2(C_2H_3).$$

Diese Gleichungen zeigen, dass man durch Zersetzung der geschichteten Glykolamide mit disponirtem H immer zwei verschiedene Basen erhalten wird, und es wird sich aus der Natur derselben erkennen lassen, wie der Glykolalkohol, von dem die Amide herrühren zusammengesetzt ist. So muss das Phenyldiamin Hofmann's

$$(C(C_4H)_2 + CAd) + CH_2 + CAd + 2H$$

geben

$$NH_2(C(C_4H)_2 + CH) + NH_2C_2H_3 = \underset{\text{Pyridin?}}{NH_2C_{10}H_5} + \underset{\text{Methylamin.}}{NH_2C_2H_3}.$$

VII.

Die sogenannten Nitro- und Binitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe entsprechend der Formel $CH\dot{H} + C\ddot{H}\ddot{H}$, worin jedes Atom $\dot{H}$ $\ddot{H}$ $\dddot{H}$ auch durch einen Kohlenwasserstoff substituirt sein kann

sind 1) die Nitroverbindung $CO\dot{H} + C\dot{H}\dot{H}, NO_3$

2) die Binitroverbindung

$$C\dot{H}\ddot{H} + CO, NO_3 + CHH + CO, NO_3$$

d. h. der salpetrigsaure Glykoläther desselben Alkohols, von dem 1 der salpetrigsaure Aether ist.

Beweis: $CHC_2H_3 + C(C_4H)_2$ Phenylwasserstoff entsprechend $2.CH_2$.

Es ist $COC_2H_3 + C(C_4H)_2$ Nitrophenyl, d. h. salpetrigsaures Phenyloxyd. Die Darstellung des Anilins daraus durch disponirten H wie die des Aethylamins aus

$$COH + CHC_2H_3, NO_3.$$

Ferner

$$COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_3 + NO_5 =$$
$$\underbrace{(C(C_4H)_2 + CO, NO_3) + (CH_2 + CO, NO_3)}_{\text{Binitrophenyl.}} + HO$$

Daher erhält Hofmann durch disponirten H daraus sein Phenyldiamin (s. d. Journ. B. LXXXVII, 220.)

$$\underbrace{(C(C_4H)_2 + CAd) + (CH_2 + CAd)}_{(CH_2 + CAd) + (CH_2 + CAd).} \text{ entsprechend}$$

Durch NO_3 wird daraus das Phenylenoxyd entsprechend dem Aethylenoxyd erhalten werden, und durch Oxydation

$C(C_4H)_2 + COH + CO_2 + COH + HO$ oder

$C(C_4H)_2 + COH, CO_2 + CO_2, HO$, welche letztere Säure eine der Salicylsäure homologe Säure ist. Dass

$$C(C_4H)_2 + CAd + CH_2 + CAd$$

mit mehr disponirtem H sich weiter werde zersetzen, ist schon angedeutet; und

$$C(C_4H)_2 + CO,NO_3 + CH_2 + CO,NO_3$$

geht vielleicht mit HJ in

$$CH_2 + CO(C(C_4H)_2 + CJ)NO_3 + NO_3,HO$$

über, in saures salpetrigsaures Phenyloxyd

$$= CO(CH_2 + CJ) + C(C_4H)_2NO_3 + NO_3,HO,$$

welches wegen der Gegenwart von NO_3 sich doch nicht durch H in den Phenylalkohol wird überführen lassen, wohl aber entweder in Anilin, oder was noch wahrscheinlicher ist, in Phenyldiamin, denn

$$CH_2 + CO(C(C_4H)_2 + CJ)NO_3 + NO_3,HO + 11H =$$
$$= CH_2 + CAd + C(C_4H)_2 + CAd,HI + 7.HO$$

VIII.

Nach Hofmann (Lond. Roy. Soc. Proceed. XI, 271) giebt diäthylenaminsaures Aethyloxyd beim Erhitzen mit weingeistigem HAd einen krystallisirbaren Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O_4$ gleich der des Diäthyloxamids, welcher aber löslicher in HO sei, als letzteres, und mit KO,HO destillirt, HAd und $NH(C_4H_5)_2$ giebt, während das Diäthyloxamid nur Oxalsäure und Aethylamin gebe.

Hofmann deutet die Verschiedenheit durch folgende Formeln an:

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_4H_5H \\ C_4H_5H \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Die Sache verhält sich aber so.

Jede Oxaminsäure ist

$$CO_2 + CAd,CO_2 + CO,HO$$

worin Ad auch NHC_2H_3, NHC_4H_5, $N(C_2H_3)_2$ und jede andere homologe Verbindung sein kann; HO kann durch irgend einen Aether ersetzt werden.

Tritt zu oxaminsaurem Aethyloxyd

$$CO_2 + CAd,CO_2 + CO,(CHO + CHC_2H_3)$$

noch 1 At. HAd, so entsteht

$CO_2 + CAd + CO_2 + CAd$, d. h. 2 At. Oxamid-Aethyloxyd.

Ist aber die Oxaminsäure z. B.

$$CO_2 + CN(C_4H_5)_2CO_2 + CO,CHO + CHC_2H_3,$$

und kommt nun HAd oder eine analoge Basis hinzu, so entsteht ein geschichtetes Oxamid; bei HAd also entsteht

$$CO_2 + CN(C_4H_5)_2 + CO_2 + CAd.$$

Kurz es entstehen bei Anwendung verschiedener Basen die verschiedensten geschichteten Oxamide

$$CO_2 + C\acute{A}d + CO_2 + C\ddot{A}d$$

welche bei ihrer Zersetzung immer dann 2 Basen entwickeln müssen, nämlich HÁd und HÄd. Hofmann hatte nun aus $CO_2 + CN(C_4H_5)_2$,

$$CO_2 + CO, CHO + CHC_2H_3 + HAd =$$

$$(CO_2 + CN(C_4H_5)_2 + CO_2 + C''Ad) + CHO + CHC_2H_3, HO$$

das mit

$2(CO_2 + CNHC_4H_5)$ isomer ist, Oxamid erhalten, welches dann auch $HN(C_4H_5)_2$ und HAd entwickeln muss, während $2(CO_2 + CNHC_4H_5)$ nur $HNHC_4H_5$ entwickeln kann.

Ein gleiches Verhalten findet bei den Harnstoffen Statt.

$$CO_2 + C(NHC_4H_5)_2 = 2(CONHC_4H_5)$$

ist isomer mit $COAd + CON(C_4H_5)_2$. Ersteres ist ein einfacher Harnstoff $CONH(C_4H_5)$, letzteres ein geschichteter. Ersterer giebt Aethylamin, letzterer HAd und Aethylamin.

IX.

Die Verbindung, welche Hofmann durch Zersetzung des Anilins in NO_5 mit NO_2 erhielt, (Chem. Soc. Quat. Journ. III, 231), und welche derselbe $C_{12}H_5(NO_4)O_2$ schreibt, ist nichts anderes, als salpetersaures Phenyloxyd, entstanden nach der Gleichung

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_5, HO + 2.NO_2 =$$
$$= COC_2H_3 + C(C_4H)_2, NO_5 + 2N + 3.HO + NO.$$

Auf dieselbe Weise muss jedes Anilinsalz mit NO_2 in die entsprechende Phenyloxydverbindung übergehen, und wahrscheinlich erfolgt diess auch bei den Amiden anderer Alkohole, die dann die Aetherverbindungen liefern werden. So

$$CAdH + CHC_2H_3, SO_3 =$$
$$HNHC_4H_5, SO_3 + 2.NO_2 =$$
$$COH + CHC_2H_3, SO_3 + 2N + NO + 3.HO.$$

X.

Die von Schützenberger dargestellten Verbindun-
n, (dies. Journ. Bd. LXXXIV, 101) essigsaures Chlor,
d u. s. w. sind nichts anderes als essigsaures Chloroxyd,
doxyd u. s. w.

so $CO_2 + COC_2H_3, ClO$

$CO_2 + COC_2H_3, JO$

llig entsprechend den Metalloxydverbindungen

$CO_2 + COC_2H_3, MO$;

ss es auch $CO_2 + COC_2H_3, NO$ giebt, ist nicht zu be-
eifeln.

XI.

Die Bildungsweise geschichteter Verbindungen ersieht
n aus der der geschichteten Glykolamide, z. B.

$(CH_2 + CAd) + (CH_2 + CNHC_4H_5)$
Aethylenäthyldiamin

r geschichteten Harnstoffe, der geschichteten Oxamide, der
schichteten Acetone, z. B.

$CO_2 + CClC_2H_3 + ZuC_4H_5 =$

$COC_2H_3 + COC_4H_5 + ZnCl.$

Es ist bei der gezeigten Homologie der S, N, Te und
hl auch Sn Verbindungen, welche dem Typus SO_2, NO_2
O_2, SnO_2 angehören und worin O durch Kohlenwasser-
ffe substituirt ist, nicht zu bezweifeln, dass auch geschich-
te Verbindungen existiren, wie z. B.

$CO_2 + SOC_2H_3, HO$ und $CCl_2 + CS_2$.

hwefelchlorkohlenstoff ist ein solches Aceton CSCl.

Ferner hat man also wohl auch

$NO_2 + CO, HO$, entsprechend

$CO_2 + CO, HO$ und

$CyAd2(NO_2 + CO, HO)$ entsprechend

$CyAd2(CO_2 + CO, HO)$

d auch die Knallsäure gehört hierher, welche eine geschich-
te substituirte Oxalsäure ist, nämlich:

$(NCy_2 + NCy3.HO) + 2(CO_2 + CO, HO)$ und

$NCy_2 + CNCy, 3.HO$ analog

$CO_2 + CO, 3.HO$ der krystallisirten Oxalsäure.

XII.

Wenn der durch Dumas, (Ann. Pharm. X, 277, Gmelin's Handb. IV. Aufl. IV, 919) mit COCl aus Weingeist erhaltene chlorameisensaure Weinäther wirklich diese Verbindung, also

$$CO_2 + COCl, CHO + CHC_2H_3$$

und nach der Gleichung

$$2.(COCl) + CHO + CHC_2H_3, HO =$$
$$= (CO_2 + COCl, CHO + CHC_2H_3), HCl$$

entstanden ist, so kann man diesen Aether ohne Zweifel durch disponirten H, z. B. mit FoH in den Ameisensäureäther, mit ZnC_2H_3 in den Essigsäureäther, mit ZnC_4H_5 in den Propionsäureäther überführen, und somit indirect alle die der Ameisensäure homologen Säuren in Verbindung mit Aethyloxyd darstellen, und die Säuren somit gewissermassen aus CO und COCl, und damit beweisen, dass es substituirte Kohlensäuren sind.

XIII.

Bekanntlich nimmt die Kerntheorie an, ein Atom einer einfachen oder zusammengesetzten organischen Verbindung nehme stets ein gleiches Volum ein, nämlich 4 Vol. $= 2.CO_2$, und sie giebt daher allen organischen Verbindungen solche Formeln, die 4 Volum entsprechen, wobei es nöthig wird, manche Formeln der Radicaltheorie zu verdoppeln.

Aus meinen Anschauungen, dass die organischen Verbindungen substituirte Kohlensäuren und Oxalsäuren etc. sind, ergiebt sich nun folgendes:

Da CH_2 analog CO_2, so ist auch ihr Volum gleich.

Da $CH_2 + CHC_2H_3$, Aethylwasserstoff

analog $CH_2 + CH_2$, zwei geschichtete Kohlensäuren sind, so ist auch ihr Volum $= 2.CH_2 = 2.CO_2$ und somit auch das aller andern homologen substituirten einfachen oder geschichteten Kohlensäuren.

Es hat CH_2 Vol. $= CO_2$

$CHC_2H_3 = CO_2$

$CH_2 + CHC_2H_3 = 2.CO_2$ u. s. w.

Da ferner

$$COH, COC_2H_3, COC_4H_5, COCl, COS$$

substituirte Kohlensäuren sind, ersteres die Acetone von

$$CO_2 + COH, HO;\ CO_2 + COC_2H_3, HO;$$
$$CO_2 + COC_4H_5, HO \text{ u. s. w.,}$$

so muss auch ihr Volum $= CO_2$, doppelt genommen $= 2 . CO_2$ sein.

Die Aldehyde sind geschichtete doppelte Acetone mit dem Aceton COH, das durch Oxydation in CO_2 übergehen kann, z. B. $COH + COC_2H_3$, ihr Volum ist also $= 2 . CO_2$, und auch das aller übrigen geschichteten Acetone z. B. $COC_2H_3 + COC_4H_5$, welche nicht durch Oxydation Säuren geben. Ferner muss das Volum des Harnstoffs $COAd = CO_2$ sein, aber da den geschichteten Harnstoffen die Formel $C\acute{O}Ad + C\ddot{O}Ad$ zukommt, so ist auch ihr Volum $= 2 . COAd = 2 . CO_2$.

Die Alkohole sind $C\dot{O}H + C\dot{H}\dot{H}, HO$ und entsprechen in dieser Form erfahrungsgemäss 2 Vol. CO_2, so auch die Säuren $CO_2 + C\dot{O}\dot{H}, HO$, nicht aber ihre Anhydride und die Aether der Alkohole. Daher kommt es, dass die Anhydride und die Aether ein geringeres Volum einnehmen.

Während zwischen den Verbindungen

$$COH,\ COC_2H_3,$$

die doppelt genommen

$$= (CH_2 + CO_2) \text{ und } CO_2 + C(C_2H_3)_2$$

also neutral sind, keine Contraction Statt findet, weil es nur Substitutionsproducte von CO_2 und einatomige sind, findet sie dagegen in den Aethern und Anhydriden Statt. Ihr Volum ist daher kleiner als das von $2 . CO_2$. In $COH + CHC_2H_3$ dem Aether, doppelt genommen $= CO_2 + CH_2 + 2(CHC_2H_3)$ ist CO_2 durch CH_2 neutralisirt, und es hat Contraction Statt gehabt. $(CO_2 + CH_2)$ hat nun nur noch das Volum von CO_2, und $2 . CHC_2H_3$ haben das Volum von $2 . CO_2$; also sollte der Aether doppelt genommen 3 Vol. CO_2 einnehmen, oder $\frac{3}{2}$ das des Alkohols. Bekanntlich stimmt das Volum der Aether nicht gut zu 1 und nicht gut zu 2 Vol. der Alkohole. Tritt noch 2 At. HO zu obigem $2 . CHC_2H_3$, wodurch die Alkohole entstehen, so erfolgt Con-

traction auf 3 Vol., dasselbe ist nun = 4 Vol. CO_2; dasselbe würde geschehen, wenn statt des HO eine organische Säure, d. h. ein Anhydrid einträte. Man hat so aus ameisensaurem Methyloxyd

$$CO_2 + COH,COH + CH_2 =$$
$$= 2.CO_2 + 2.CH_2 = 4 \text{ Volum } CO_2$$

condensirt zu 2 Volum. Demnach ist das Volum desselben = 1 Volum Alkohol = ebenfalls $2.CO_2$.

In denjenigen Verbindungen also, in welchen wie in den Acetonen, die Neutralität nur in Folge der Werthigkeit der Bestandtheile Statt hat, findet keine Contraction Statt, wogegen da, wo sie vorkommt, man schliessen muss, dass wirkliche CH_2 oder $C\dot{H}\dot{H}$ und CO_2 vorhanden sind, und nicht wie in COH, COC_2H_3 durch Verdopplung der Formeln angenommen.

Jeder Kohlenwasserstoff, der in CO_2 den H oder O substituiren kann, wie $C_2H_3 = (CH_2 + CH)$ wird in freiem Zustande das Volum = H haben = ½ Volum CO_2, also auch

a) $CH_2 + CO$ Aethylenoxyd, d. h. Glykoläther
b) $CH_2 + CS$ Schwefelglykol u. s. w.
c) $CO_2 + CO$.

Aber nach Hinzutreten von HO zu a und c, HS zu b werden sie 1 Vol. CO_2 einnehmen. 2 At. derselben nehmen also erst 2 Vol. CO_2 ein, wie ein gewöhnlicher Alkohol, weshalb man mit der Dampfdichte des Glykolalkohols u. s. w. auch bisher zufrieden gewesen ist, weil man wegen des Ursprungs desselben für ein einfaches Atom $C_4H_6O_4$ annahm.

Durch ganz analoge Schlüsse findet man nun das Atom-Volum der übrigen Verbindungen meistens in Uebereinstimmung mit dem wirklichen Befunde, wenn nur ihre theoretische Zusammensetzung ermittelt ist. Man sieht daraus, dass zwar homologe Verbindungen einerlei Volum haben müssen, aber geschichtete Verbindungen es nicht mehr haben können, ausser man verdopple die Formel der ungeschichteten unnöthigerweisse. Man kann den gewöhnlichen

Harnstoff COAd und $CO_2 + CAd_2$ schreiben, ebenso das Aceton COC_2H_3 auch $CO_2 + C(C_2H_3)_2$, aber für geschichtete Harnstoffe und Acetone z. B. für die Aldehyde, geht eine halb so grosse Formel nicht an, z. B. nicht für

$$COAd + CONHC_2H_3 \text{ und nicht für}$$
$$COH + COC_2H_3$$

welche 2 Vol. CO_2 entsprechen, wogegen kein eigentlicher Grund vorliegt, $COAd = CO_2 + CAd_2$ zu setzen.

Ganz so verhält es sich mit den Derivaten des Oxalsäure-Typus ($CH_2 + CH$). Dem Glykoloxyd, Alkohol, Amid, Schwefelglykol, kann man die einfachen öfter angeführten Formeln $CH_2 + CO$, $CH_2 + CO,HO$, $CH_2 + CAd$, $CH_2 + CS$, $CH_2 + CS,HS$ geben, aber den geschichteten Glykolalkoholen, z. B. dem Propylglykol

$$\underbrace{CHC_2H_3 + CO,HO + CH_2 + CO,HO}$$

kann man die Formel nicht geben, die 1 Vol. CO_2 entspricht, wie aus dem Anblicke ihrer Bestandtheile ersichtlich ist. So wird es sich zuvörderst auch mit den Homologen des S, N, Te, Sn, Pb verhalten, dann mit $As(C_2H_3)_2$. Aber NH_3, NO_3, AsO_3, $As(C_2H_3)_3$, $N(C_2H_3)_3$, $N(C_2H_3)H_2$ müssen alle einerlei Volum haben, welches $=$ CO_2 ist, wenn das Volum $NH_3 =$ dem 1 Vol. CO_2 ist.

Auf diese Weise nun erklärt sich die Existenz gleicher Atom-Volume so vieler organischer Verbindungen. Dass man sie aber alle auf Ein gleiches Volum einfaches Atom zurückführen will, ist sicher unrichtig. Die Acetone als substituirte Kohlensäuren, der zweite Theil aller der der Ameisensäure homologen Säuren, wie hier einige folgen

z. B. $CO_2 + COC_2H_3,HO$
$CO_2 + COC_4H_5,HO$
$CO_2 + COC_{12}H_5,HO$

und welche entstehen, wenn man daraus HO und die wirklichen CO_2 durch CaO, BaO, PbO entfernt, werden immer doppelt geschrieben, z. B. $COC_2H_3 = C_6H_6O_2$; allein ihre Bildungsweise ist dieser Ansicht völlig entgegen, denn so hat man aus

$$COCl + ZnC_2H_3 = COC_2H_3 + ZnCl,$$

und COC_2H_3 muss Vol. COCl haben. Es giebt keinen

Grund, für sie ein doppeltes Volum anzunehmen, wenn man ihre wahre Natur erst erkannt hat. Auch ersieht man aus COC_2H_3, dass die theoretischen Formeln organischer Verbindungen keine paare Anzahl von C und H Atomen in O haltigen Verbindungen erfordern.

L.

Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

Prof. Dr. **H. Ritthausen.**

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers, über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Pflanzenleims*), gebe ich in folgendem die Resultate, welche die weitere Untersuchung des Klebers mir geliefert hat.

Bei näherem Studium der Substanz, welche sich nach Concentration der alkoholischen Lösungen des Klebers durch Abkühlung als schleimig-flockige Materie abscheidet, die von Dumas und Cahours, wie auch von v. Bibra *Casein* genannt, von letzterem auch für identisch mit dem von Berzelius beschriebenen Mucin gehalten wurde, und für welche ich bei den bemerkenswerthen Verschiedenheiten von Caseïn und Legumin, den Namen Para-Caseïn vorzuschlagen mir erlaubte, musste ich nach mannigfachen Versuchen und Analysen die Ueberzeugung gewinnen, dass dieselbe, auch nach vollkommener Trennung vom Pflanzenleim, ein Gemenge sei mehrerer nach Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Proteïnkörper. Es ergab sich ferner bei Prüfung der Rohsubstanz, wie sie aus der concentrirten weingeistigen Lösung sich abscheidet, mit Jodlösung (Jod in Jodkalium) unter dem Mikroskop, dass sie

*) D. Journ. LXXXV, 193, LXXXVI, 257, LXXXVIII, 141.

erhebliche Mengen sehr kleiner Stärkekörner enthielt*). Da nun ein beträchtlicher Theil des Präcipitats unlöslich ist in verdünnter Essigsäure, in kaltem und kochendem Weingeist, auch in alkalischem Wasser, und, von der Stärke nicht zu trennen, jeder Untersuchung sich entzieht, da ich diese unlöslichen Materien nur für Umwandlungsproducte von Proteïnkörpern ansehen konnte, so war es geboten, andere als die bisher üblichen Wege zur Analyse des Klebers zu versuchen, wenn die einzelnen Bestandtheile mit ihren ursprünglichen Eigenschaften und unverändert erhalten werden sollten.

Die früher schon gehegte Vermuthung dass auch *Pflanzenfibrin*, wie der in Weingeist unlösliche Körper genannt worden ist, keine homogene Substanz, sondern ein Gemenge sei, gewann nach verschiedenen Beobachtungen an Sicherheit; verändert aber in seinen Eigenschaften durch die Wirkung der Wärme und des Wassers beim Auskochen, führten Versuche zur Zerlegung und Spaltung zu keinem befriedigenden Resultat; es mussten, wollte man zu den das Fibrin zusammensetzenden Materien gelangen, ebenfalls andere die Umwandlung in unlösliche Modificationen ausschliessende Wege versucht werden.

Nach längst bekannten und von mir wieder beim Pflanzenleim gemachten Erfahrungen kam es bei Anwendung neuer Scheidungsmethoden für Kleber vor Allem darauf an, solche zu versuchen, welche Erhitzung oder andauernde Erwärmung mit Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten zu umgehen gestatteten; ich arbeitete so viel als möglich mit Flüssigkeiten von gewöhnlicher oder auch noch niedrigerer Temperatur, und trocknete, sobald diess nöthig

*) Hierdurch veranlasst untersuchte ich noch einige nicht gereinigte Proben von Pflanzenleim auf Stärke und fand sie auch in diesen in nicht unbedeutenden Mengen, da die aus Klebern bereiteten weingeistigen Lösungen gewöhnlich völlig klar erscheinen, so müssen die sehr kleinen Stärkekörnchen durch Filterporen leicht hindurchgehend, in Folge der Durchdringung von Leimlösung so durchscheinend werden, dass sie nicht bemerkbar trüben. Mit kaltem Weingeist dargestellte Lösungen dagegen sind immer trübe, klären sich aber beim Erhitzen.

Grund, für sie ein doppeltes Vol[illegible], stets zuerst mit abso-
ihre wahre Natur erst erkan[illegible] über Schwefelsäure. Aus
COC_2H_3, dass die theor[illegible]st sich ein Rest von Wasser
bindungen keine p[illegible]en bei allmählich steigender
O haltigen Verbi[illegible] entfernen. Indem bei diesem
[illegible]berführung der einzelnen Materien
[illegible]dification, welche bei dem üblichen
[illegible]folgt, vermieden und eine poröse, für
[illegible]t durchdringliche Masse erhalten wird,
[illegible]engte Fette vollständig durch Aether ab-
[illegible] völlig frei von diesen darzustellen.

Das Verfahren zur Zerlegung des Klebers,

[illegible] als das beste erschienen ist, stützt sich auf
[illegible] Thatsachen.

Kleber löst sich im frischen Zustande oder in der Leere
[illegible] Erwärmung getrocknet, in verdünnter Essigsäure,
[illegible]säure und in KO- oder NaO-haltigem Wasser in der
Kälte fast vollständig unter Abscheidung von Stärke, Schalenresten und Fett zu einer von Fett milchig trüben gelblichen Flüssigkeit. Bei der Lösung in KO haltigem Wasser (enthaltend 0,1—0,15 p.C. KO, HO), die unter häufigem heftigen Umschütteln leicht innerhalb etwa 12—24 Stunden erfolgt, von keinerlei Zersetzungserscheinungen (Bildung von KS, NH_3 etc.) begleitet, — ebensowenig als bei Anwendung der genannten Säuren — wird dem Anschein nach die Stärke am vollständigsten und leichtesten als feste Schichte am Boden der Gefässe sich absetzend, abgeschieden. Die Lösung, selbst nach mehrtägiger Ruhe bei einer Temperatur von 4—8° C. weder völlig klar noch frei von Stärke, giebt, nachdem sie mit dem Heber vom Bodensatz abgezogen ist, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, einen flockigen, sehr klebenden Niederschlag, allen seinen Eigenschaften nach unveränderter Kleber, nur in sehr feiner Zertheilung, während in der Flüssigkeit sehr geringe Mengen Substanz nur gelöst bleiben.

Grössere Mengen möglichst gut ausgewaschenen Klebers

*) Bd. LXXXV, p. 193 resp. 198.

wurden sofort nach der Darstellung in alkalisches Wasser von 0,1—0,15 p.C. Gehalt an KO,HO und in solcher Quantität angewandt, dass auf 100 Grm. wasserfreien Kleber 3—4 Grm. KO,HO vorhanden waren, geworfen. Bei oft wiederholtem Umschütteln in gut verschlossener Flasche löste sich derselbe innerhalb etwa 24 Stunden auf und es genügte dann 1—2tägige Ruhe in niederer Temperatur, um den bei weitem grössten Theil der Stärke, alle Schalenreste und sonstige Verunreinigungen zu fällen. Aus der mit dem Heber abgezogenen noch trüben Lösung fällte ich durch Essigsäure, diese in möglichst geringem Ueberschusse hinzufügend, das als Kleber zu bezeichnende Gemenge und goss, nachdem es sich dicht und klar abgesetzt hatte, die Flüssigkeit ab. Bis dahin wurden Temperaturen über 5—8° C. hinaus sorgfältig gemieden, weil bei etwa 15° schon nach 24 Stunden Erscheinungen, die auf Zersetzung schliessen lassen, wahrnehmbar waren. Ohne die Fällung weiter zu waschen wurde sie nun mit grösseren Mengen Weingeist von 60 p.C. Tr. in nach einander, etwa 5—6 Stunden hindurch, unter häufigem Aufrühren wirkenden Portionen behandelt, *immer nur bei gewöhnlicher Temperatur*, dann mit 80 proc. Weingeist, bis nur wenig bedeutende Mengen Substanz noch in Lösung gingen, zuletzt mit absolutem Alkohol. Den erschöpften unlöslichen Rückstand, — eine feinflockige, voluminöse Masse von grauweisser Farbe — digerirte man in gelinder Wärme so lange mit Aether, bis dieser nichts mehr löste, entfernte den Rest an Aether durch reinen Alkohol und trocknete dann in der Leere.

Die vereinigten weingeistigen Lösungen, welche, anfänglich trübe, bei einiger Ruhe unter Abscheidung eines weissen flockigen, Stärke enthaltenden Niederschlags sich vollständig klären und *dann frei sind von Stärke*, wurden in der schon früher beschriebenen Weise benutzt. Aus denselben gewann ich neben den schon beschriebenen Pflanzenleim noch zwei bestimmt verschiedene Körper, für welche ich die bereits eingebürgerten Namen *Pflanzenfibrin* und *Mucin* beibehalte.

Die in Weingeist unlösliche Substanz ist die Materie, für welche mir der Name *Para-Casein* passend erscheinen

will, da ich ihre Identität mit *Legumin* bis jetzt nicht genügend erweisen konnte, gemengt mit Stärke und einer kleinen Quantität eines nicht näher zu untersuchenden Proteïnstoffes.

Para-Caseïn (Legumin?)

Zur Darstellung dieses Körpers in reinem Zustande, völlig frei von Stärke, löste ich den beim Extrahiren mit Weingeist verbliebenen Rückstand, nachdem er völlig ausgetrocknet war, in so viel alkalischem Wasser von 0,1—0,15 p.C. Gehalt an $\dot{K}\dot{H}$, dass auf 1 Grm. trockner Substanz 0,04 Alkali kamen. Die voluminöse, in kleinen Flocken lose zusammenhängende Masse von weisser Farbe nahm das Wasser nur langsam auf, zunächst zu gallertartigen Flocken aufquellend, löste sich dann aber zum grössten Theile zu einer bräunlich-gelben Flüssigkeit, getrübt durch kleine Mengen unlöslich gewordener Substanz und zahlreicher sehr kleiner Stärkekörnchen. Da selbst durch mehrtägiges Stehen (bei niederer Temperatur, 4—5° C.) befriedigende Klärung nicht erfolgte, so filtrirte ich, die Lösung auf 5—6 grössere Filter vertheilend, wornach bald, indem ich die anfänglich trüben und stärkehaltigen Portionen wieder zurückgoss, völlig klare Flüssigkeiten erlangt wurden. Die Filtration geht zwar sehr langsam von Statten, da die unlöslichen schleimigen Flocken die Oeffnungen des Papiers bald verstopfen, aber die Stärkekörnchen, auf andere Weise nicht abzuscheiden, werden vollständig zurückgehalten. Niedere Temperatur verhütet für eine Reihe von Tagen beginnende Zersetzung.

Aus den klaren Filtraten, welche unter den bezeichneten Bedingungen keine Spur einer Zersetzung erkennen liessen, fällte Essigsäure, bis zum möglichst geringen Ueberschuss hinzugefügt — (da viel überschüssige Säure die Fällung wieder auflöst) — grauweisse käsige Flocken. Nachdem sich diese zu einer voluminösen flockigen Gallerte zusammengesetzt hatten, wurde die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag durch Decantation einigemal mit Wasser, dann mit Weingeist, in welchem insbe-

sondere die Masse das einer Gallerte vergleichbare Ansehen erhält, gewaschen, zuletzt auf schon früher bezeichnete Art getrocknet.

Die trockne Substanz bildet, sofern sie nach dem Entwässern mit Alkohol nicht zusammengepresst worden ist, eine aus lose zusammenhängenden voluminösen und leichten Flöckchen zusammengefügte Masse von erdigem, nicht hornartigen Ansehen und weisser, ins Aschgraue spielender Farbe. Bei unvollständiger Entwässerung oder beim Eintrocknen mit Wasser oder Weingeist an der Luft, wie über SO_3 erhält man sie hornartig und bräunlichgelb. Bei Prüfung mit Jodlösung unter dem Mikroskop ist keine Stärke nachzuweisen.

Die Substanz ist weder in kaltem noch in kochendem Wasser löslich, sondern wird nach längerer Berührung damit, bei Kochhitze sofort in eine unlösliche Modification, auf welche die nachbezeichneten Agentien ohne Wirkung sind, umgewandelt. Weingeist und verdünnte Essigsäure wirken ähnlich, indem sie beim Erwärmen, — in der Kälte lösen sie nur wenig, — eine theilweise Umwandlung herbeiführen, während ein Theil sich auflöst; aus der heissen weingeistigen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Gelöste als schleimige käsig-flockige Masse unverändert ab, wogegen sich die essigsaure Lösung durch Erkaltung nicht verändert. Löslicher ist die Substanz in *essigsäurehaltigem Weingeist* und kann daraus durch Aetzalkalien, diese bis zur noch schwach sauren Reaction hinzugefügt, vollständig gefällt werden. Aehnlich wie Essigsäure wirkt die Weinsäure. NO_5 von 1,2 spec. Gew. löst theilweise unter Zurücklassung gelblicher Flocken (die sich mit bräunlicher Farbe in KO lösen) und unter reichlicher Entwicklung von NO_4. KO und NaO lösen, auch bei sehr grosser Verdünnung leicht in der Kälte ohne Zersetzung, und wenn die Einwirkung des absoluten Alkohols nicht zu lange währte, völlig klar. Die Lösungen sind bräunlich gelb, reagiren bei 0,02—0,03 KO,HO auf 1 Grm. Substanz noch stark alkalisch, trüben sich nach langem Stehen an der Luft in offenen Gefässen (bei niederer Temperatur von 4—5° C.) in Folge wohl der Zersetzung

durch CO_2 und scheiden dann auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen ab.

Die Löslichkeit in Aetzammoniak ist geringer als in KO und beim Erwärmen damit erfolgt Umwandlung in die unlösliche Modification.

Im Uebrigen giebt die Substanz die allgemein bekannten Reactionen der Proteinkörper.

Mittelst der Lösung in KO oder NaO kann man Verbindungen mit verschiedenen Metalloxyden gewinnen, die sämmtlich unlöslich sind in Wasser, flockig und voluminös. Bei Zusatz von Kupfervitriol erhält man einen blauen Niederschlag, und unter Anwendung etwas überschüssigen KO, wie beim Pflanzenleim, auch in der Kälte eine schön violettblaue Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde bei 130—135° C. völlig getrocknet und für C und H im Porcellanschiffchen im O strome verbrannt. Den Gehalt an Stickstoff bestimmte man in bekannter Weise, und nach der früher angegebenen und bekannten Methode. Die analysirten Substanzen stammen von mehreren Bereitungen, in keinem Falle erhielt man genau wägbare Mengen Asche. —

1) 0,247 Grm. gaben 0,467 CO_2 und 0,153 HO = 0,127 C und 0,017 H.
2) 0,3055 Grm. gaben 0,572 CO_2 und 0,186 HO = 0,1562 C und 0,0206 H.
3) 0,3485 Grm. gaben 0,645 CO_2 und 0,211 HO = 0,176 C und 0,0234 H.
4) 0,333 Grm. gaben 0,624 CO_2 und 0,202 HO = 0,1702 C und 0,0224 H.
5) 0,314 Grm. gaben 0,812 Platinsalmiak und 0,357 Pt. entsprechend 0,05069 N.
6) 0,3585 Grm. gaben 0,922 Platinchlorid, 0,0578 N.
7) 0,523 Grm. gaben 0,032 $BaOSO_3$ (? ausgezogen), entsprechend 0,004

Hieraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel.	
C	51,4	51,1	50,5	51,1	—	—	—	51,0	p.C.
H	6,9	6,7	6,7	6,7	—	—	—	6,7	„
N	—	—	—	—	16,1	16,1	—	16,1	„
O	—	—	—	—	—	—	—	25,4	„
S	—	—	—	—	—	—	0,8	0,8	„

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche Rüling*) bei der Analyse des *Legumins* aus Erbsen und Bohnen erhalten hat, ebenso mit denen Nortons**) für Legumin aus bittern Mandeln und Erbsen; Dumas und Cahours***) fanden für dasselbe den Gehalt an C = 50,46—50,93 p.C., an N dagegen 17,6—18,7 p.C.; Varrentrapp und Will†) 50,7 p.C. C und 14,5 p.C. N.

Kommt nun auch die aus dem Kleber erhaltene Substanz in verschiedenen anderen ihrer Eigenschaften mit denen des *Pflanzen-Caseins* oder Legumins überein, so bestehen doch noch wesentliche Unterschiede im Verhalten gegen Weingeist, Ammoniak und Wasser; es könnte freilich die Substanz in Verbindung mit ½—1 p.C. KO damit identisch sein, und das in Wasser lösliche Pflanzencaseïn bilden, doch liessen sich hierfür ausreichende Beweisgründe noch nicht beibringen. Deshalb scheint es mir angemessen, vorläufig die beschriebene Materie mit dem Namen *Para-Caseïn* zu bezeichnen und zu unterscheiden, bald hoffe ich Gelegenheit zu haben, genaue Vergleiche mit aus Hülsenfrüchten dargestelltem Legumin aufstellen zu können.

Uebrigens sei noch bemerkt, dass das Para-Caseïn zufolge seines Verhaltens gegen Wasser und Weingeist einen Hauptbestandtheil des bisher beschriebenen Pflanzenfibrins, d. i. des in Weingeist unlöslichen Rückstandes des Klebers bildet, in welchem es gemengt ist mit den demnächst zu

---

*) Ann. Chem. Pharm. LVIII, 303, (nach Gerhardt, Traité de chim. organ.).

**) Sillim. american. Journ. (2) V, 22, Pharmaceut. Centralblatt 1848, p. 241.

***) Dies. Journ. XXVII, 432.

†) Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 291.

beschreibenden Stoffen: dem reinen Pflanzenfibrin, Mucin, unlöslich gewordenem Leim etc.

Pflanzen-Fibrin.

Dem in Weingeist unlöslichen Rückstande des Klebers, — dem unlöslichen Pflanzenalbumin von Berzelius, Zymann und Taddei — gab v. Liebig diesen Namen. Da derselbe noch Stärke und Fett, wie auch Schalenreste enthält, reinigten Dumas und Cahours dasselbe für die Zwecke der Analyse durch Behandlung mit Aether und Diastase. Liebig stellte die Substanz in reinem Zustande dar, indem er Weizenmehl in Wasser vertheilte, dann erwärmte, bis die Mischung flüssig geworden war; das nun in Flocken in der Flüssigkeit schwimmende Gluten (Kleber) wurde gesammelt, gewaschen, dann in schwachem KO gelöst und daraus wieder durch Neutralisiren mit einer Säure gefällt, der Niederschlag, eine Mischung von Fibrin und Pflanzenleim, durch kochenden Weingeist in diese beiden Producte geschieden.*) Liebig gewann das Gemisch auch durch Kneten der aufgequollenen Weizenkörner in leinenen Säcken; bis alle Stärke entfernt war, und Peitschen der rückständigen Hülsen mit einem Besen von Reisstroh; der Kleber hängt sich in Gestalt von langen durchscheinenden, zähen, elastischen Fäden an den Besen an, und wird durch Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt.**)

Ohne Zweifel ist der in Weingeist unlösliche Rückstand ein Gemenge mehrerer Proteïnkörper, die in ihren ursprünglichen Eigenschaften theilweise verändert und gemischt mit Stärke, Fett und Kleienresten, nicht von einander zu trennen sind und in reinem Zustande daraus darzustellen, zumal wenn die ganze Masse durch Trocknen in der Wärme hornartig und hiermit völlig unlöslich in Lösungsmitteln geworden ist. Selbst beim sorgfältigsten Auswaschen mit Wasser bleiben im Kleber bedeutende Reste an Stärke und Kleie. Die Eigenschaften dieser Masse und ihre Elemen-

*) Nach Gerhardt, Traité de chimie organique V, 470.

**) [illegible]wig, Chemie der organ. Verb. I, 529, aus Ann. d. [illegible] XXXIX, 145.

tarzusammensetzung können aus diesen Gründen nicht massgebend sein, für nähere Bezeichnung des Pflanzenfibrins.

Allein auch die nach dem Verfahren von Dumas und Cahours, sowie von v. Liebig dargestellten Präparate muss ich aus zureichenden Gründen für nur unvollkommen gereinigt halten und für Gemenge; sie enthalten sicherlich noch Stärke oder Umwandlungsproducte derselben und ebenso noch Para-Caseïn und Mucin.

Ich gewann das Fibrin aus den vereinigten weingeistigen Lösungen,*) welche beim Extrahiren des aus alkalischer Lösung gefällten Klebers in der Kälte erhalten werden, durch Concentriren derselben mittelst Abdestilliren von Alkohol bis etwa zur Hälfte des ursprünglichen Volumens. Nach erfolgter Abkühlung scheidet sich eine schleimige klare Masse aus von bräunlich gelber Farbe untermengt mit weissem, käsig-flockigen Para-Caseïn, gelbem Fett, Mucin und wenig Leim; dieselbe wird mit absolutem Alkohol entwässert, wonach sie weiss und fest ist, durch genügende Mengen Aether alles Fett ausgezogen, dann nach Entfernung des Aethers mittelst Alkohols in der Leere getrocknet. Die ersten Portionen des angewandten absoluten Alkohols werden, da sie Leim und Mucin, so wie Fett gelöst enthalten, besonders aufbewahrt. Zur vollständigen Trennung von Mucin und Leim löst man in wenig heissem Weingeist von etwa 60 p.C. Tralles, in welchem letztere gelöst bleiben, während sich Fibrin und Para-Caseïn durch Erkaltung zum grössten Theil wieder ausscheiden als bräunlich-gelbe klare Substanz mit käsigen Flocken untermengt. Die Fällung löst man aufs Neue in 60 proc. heissem Weingeist; beim Abkühlen scheidet sich Para-Caseïn in weissen schleimigen Flocken zuerst ab, während Fibrin noch in Lösung bleibt. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Weingeist aus und kühlt das

*) Wie schon früher bemerkt scheidet sich aus den anfänglich trüben und noch stärkehaltigen Flüssigkeiten nach Vermischung mit dem zum Extrahiren benutzten stärkern Weingeist eine weisse flockige Substanz ab, indem sich die Lösungen vollständig klären; dieselbe ist Para-Caseïn, alle noch vorhandene Stärke enthaltend, diess Gemenge verhält sich etwas anders als reines Para-Caseïn.

Filtrat, nachdem es durch Eindampfen etwas concentrirt ist, stark ab. Die Lösung trübt sich, Fibrin ausscheidend, das man nach 1—2 Tagen vollständig am Boden des Gefässes als zusammenhängende, sehr zähe Masse von bräunlich gelber Farbe abgesondert findet, bei völliger Klärung der Flüssigkeit. Bei 1—2maligem Auflösen in etwa 70 procent. Weingeist erhält man die Substanz hinlänglich rein. —

Man kann die Trennung von Mucin und Leim, auch durch Auflösen des zuvor völlig getrockneten Gemisches in sehr verdünnter heisser Essigsäure bewirken, indem man zur Lösung KO oder NH_3 vorsichtig so lange hinzufügt, bis eine flockige, leicht sich sammelnde Fällung entsteht, die den grössten Theil des Fibrins, gemengt mit noch etwas Mucin enthält und nach völligem Neutralisiren mit KO oder NH_3, da sie Essigsäure enthält, Waschen mit Alkohol, durch starken Weingeist zerlegt werden kann.

Die Präparate, welche ich früher bereits als Caseïn, nach dem Vorgange von v. Bibra und Dumas und Cahours beschrieben*) und zufolge der bis dahin nicht bekannten Angaben für reine Substanzen gehalten hatte, bestehen zum grössten Theil aus Fibrin, das sich ziemlich leicht daraus darstellen lässt. Dieser Körper, welchen ich nach den verschiedensten Behandlungsweisen des sogenannten Caseïns gewann, zeigte sich so constant in seiner Zusammensetzung, dass ich die Meinung, es sei derselbe ein Gemenge, zuletzt aufgeben musste und ihn für Mucin hielt; sein Verhalten liess mich vermuthen, dass grössere Mengen desselben in dem unlöslichen Theile des Klebers enthalten seien, und ebenso von den sonst noch in diesem Caseïn vorgefundenen zum Theil unlöslich gewordenen Materien. —

Die Eigenschaften des *Pflanzen-Fibrins* sind folgende: frisch ausgeschieden aus der weingeistigen Lösung bildet es eine sehr zähe, zusammenhängende, — in kleinen Mengen nur ausgeschieden, auch flockige — Masse, von bräunlich gelber Farbe und durchscheinend; der Zusammenhang

der Theilchen ist um so geringer, je alkoholreicher der Weingeist, in welchem gelöst war. Mit absolutem Alkohol übergossen wird es lederartig, bei grösseren Massen erst nach längerer Einwirkung, und nach wiederholter Erneuerung des Alkohols, wird gelblichweiss von Farbe, undurchsichtig und erhärtet, ohne dass nach der Trocknung in der Leere seine Löslichkeitsverhältnisse verändert sind; getrocknet sofort nach der Fällung an der Luft, oder über SO_3, bildet es harte, spröde, durchscheinende und hornartige Platten von bräunlich gelber Farbe, die sich in der Regel in Folge starker Zusammenziehung von selbst von der Unterlage lösen. Bei dieser Eintrocknung wird indess immer ein Theil in die unlösliche Modification übergeführt.

In Wasser ist es unlöslich oder wird durch Kochen damit zum Theil zersetzt; durch dauernde Berührung damit in der Kälte, beim Kochen schon nach kurzer Zeit wird es wie Para-Casein zu einer in Weingeist, Essigsäure und KO unlöslichen Modification verwandelt, welche, eine durchscheinende, weissliche voluminöse Gallerte bildend, durch Zusatz von Essigsäure noch beträchtlich aufquillt, vollkommen klar und so durchsichtig wird, dass sie etwas schwierig in der Flüssigkeit zu erkennen ist.

In Weingeist von 30—70 p.C. Tralles löst es sich in der Hitze leicht auf mit bräunlich gelber Farbe, scheidet sich aber nach erfolgter Abkühlung bis auf einen kleinen Rest, der gelöst bleibt, daraus wieder ab; durch grosse Mengen kalten Weingeist wird es ebenso vollständig in Lösung geführt und beim Concentriren dieser Flüssigkeit zum Theil als *klare*, *dicke* und *weiche Haut* auf der Oberfläche abgesondert, die *hinweggenommen, sich immer wieder erneuert*. Diese Eigenschaft zeigen weder Mucin noch Leim, so dass das Auftreten einer solchen Haut einen Gehalt an Fibrin in diesen Substanzen anzeigt.

Verdünnte *Essigsäure* löst in der Kälte und Wärme klar auf mit bräunlich gelber Farbe; Alkalien fällen daraus die Substanz in weissen Flocken, die sich nach einiger Ruhe zu einer durchscheinenden zusammenhängenden Schichte zusammensetzen. Die Fällung enthält bei unvollkommner Neutralisation Essigsäure und reagirt sauer. Weinsäure löst

in der Kälte allmählich vollkommen klar und beinahe farblos; ebenso NO_5 von 1,1 spec. Gew. in der Wärme unter kaum merklicher Entwicklung von NO_4.

KO und NaO lösen auch bei sehr starker Verdünnung in der Kälte vollkommen klar ohne zu zersetzen; und Säuren, bis zur Neutralität hinzugefügt, fällen die Substanz in weisslichen Flocken wieder aus, ebenso geben die meisten Metallsalze in diesen Lösungen flockige Niederschläge, unlöslich in Wasser.

In *Ammoniak* quillt Fibrin zur durchsichtigen Gallerte auf, ohne sich in beträchtlicher Menge zu lösen, selbst beim Erwärmen; von Kalk- und Barytwasser werden nur sehr kleine Quantitäten aufgelöst.

Analysen dieses Körpers, sowohl C- und H-, als Nbestimmungen habe ich in grosser Zahl durchgeführt, da ich erst durch diese zu einem sichern Urtheile über den Erfolg der angewandten Darstellungmethoden gelangen konnte; indem ich die Analysen der weniger reinen Producte übergehe, führe ich im folgenden nur die an, welche mit den, wie man annehmen darf, reinen oder doch sehr geringe Mengen andere Körper noch enthaltenden angestellt sind. Sämmtliche Proben enthielten nur Spuren von Asche. Getrocknet bei 130—135° C.

1) 0,336 Grm. gaben 0,6595 CO_2 und 0,246 HO = 0,1799 C und 0,0246 H.
2) 0,328 Grm. gaben 0,6555 CO_2 und 0,216 HO = 0,1788 C und 0,024 H.
3) 0,3345 Grm. gaben 0,901 Platinsalmiak, entsprechend 0,0565 N.
4) 0,290 Grm. gaben 0,345 Grm. Pt. = 0,049 N.
5) 0,2247 Grm. gaben 0,4485 CO_2 und 0,156 HO = 0,1223 C und 0,0173 H.
6) 0,287 Grm. gaben 0,568 CO_2 und 0,188 HO = 0,155 C und 0,0208 H.
7) 0,867 Grm. gaben 0,064 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,00877 S.
8) 0,775 Grm. gaben 0,058 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0079 S.

Hieraus berechnen sich die Procentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	53,70	54,50	—	—	54,42	54,01	—	—
H	7,30	7,31	—	—	7,00	7,24	—	—
N	—	—	16,89	16,89	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	1,01	1,02

Die Analysen 1—3 und 7 sind mit demselben Präparat angestellt, 4—6 und 8 mit einem von anderer Bereitung, gewonnen aus dem schon früher dargestellten und beschriebenen Caseïn. Die Analyse 1, bei deren Ausführung ich wenige Dämpfe im Kaliapparate bemerkte, giebt den C-gehalt ohne Zweifel zu niedrig, ich lasse dieselben bei Berechnung der Mittelzahlen aus diesem Grunde unberücksichtigt, das Mittel der obigen Analysen ist hiernach

C = 54,31 p.C.
H = 7,18 „
N = 16,89 „
O = 20,61 „
S = 1,01 „

Nach dem Gehalt an C stimmten diese Analysen ziemlich gut mit denen von Bibra von dessen Caseïn und Mulder's Pflanzenleim, der, wie v. Bibra richtig bemerkt, nicht Leim sein konnte, überein; Scherer fand in dem nach v. Liebig dargestellten Fibrin 54,2 C; 7,4 H; 15,8 N. Verdeil und Rüling 1,0 S. Die Analysen Anderer können, da sie mit Gemengen, dem mehr oder weniger gereinigten Rückstande von der Extraction mit Weingeist angestellt wurden, nicht massgebend sein.

Der unerwartet hohe Gehalt an N liess mich lange Zeit hindurch glauben, dass die Substanz Pflanzenleim enthalte und ein Gemenge sei; nach vielen Versuchen erst und Analysen, bei denen ich von dieser Voraussetzung ausging, gab ich diese Ansicht auf. Zur weiteren Begründung führe ich folgende Zahlen an.

Das als Caseïn bezeichnete Gemisch wurde mit Essigsäure behandelt, das Unlösliche durch Zusatz von etwas Ammoniak zugleich mit einem Theil des fällbaren abgeschieden und die nun klare Lösung durch weiteren Zusatz

von NH_3 gefällt. Der Niederschlag gab bei der Analyse N = 16,8 p.C. — Ein andrer Theil derselben Substanz wurde mit KO lösung von 0,1 p.C. Gehalt behandelt, der unlösliche Theil durch Decantiren getrennt, und die klare Lösung durch Essigsäure neutralisirt; der Niederschlag gab 16,7 p.C. N; eine andre auf gleiche Weise erhaltene Substanz gab 16,9 p.C. N. — Casein wurde kurze Zeit mit Wasser gekocht, das Gelöste filtrirt und der Rückstand mit Essigsäure ausgezogen, aus der essigsauren Lösung durch KO gefällt; die gefällte Substanz gab 16,93 p.C. N. — Die auf verschiedene Weise aus Caseïn erhaltenen Körper von nahezu gleichem N gehalt löste man zusammen in 60procentigem Weingeist, und fällte wieder durch Abkühlung; in dem Gefällten fand man 16,8 p.C. N. Dieselbe Substanz wurde, um etwa beigemengten Leim zu lösen, mit kaltem 30proc. Weingeist digerirt; im Rückstande fand ich aber wieder 16,77 p.C. N.

Hiernach glaube ich genügend bewiesen zu haben, dass die von mir dargestellte Substanz, für welche ich den von v. Liebig gewählten Namen Pflanzenfibrin als sehr bezeichnend beibehalte, kein Gemenge und ein Bestandtheil des Weizenklebers und des Weizenkorns ist, so wie eine ebenfalls in Weingeist lösliche Materie.

Mucin.

Mucin nannte de Saussure eine Substanz*) in der Flüssigkeit enthalten, welche nach Abscheidung des sogenannten Gliadins aus den weingeistigen Lösungen durch Verdampfen bis zur Entfernung des Alkohols, verbleibt; dieselbe sollte stark zuckerbildend auf Stärke wirken. Es ist aber der Rückstand, welchen man beim Eindampfen dieser Flüssigkeit erhält, wie schon Berzelius zeigte, ein Gemenge von Leim und Gummi, und nach meinen Untersuchungen**) von Leim mit Stärke und Umwandlungsproducten derselben. Berzelius†) schied vom Leim einen

*) Löwig, Chemie der organ. Verb. I, 527

**) Dies. Journ. LXXXV, 197.

†) Löwig, Chemie d. organ. Verb. a. a. O.

Mucin benannten Körper durch Aufquellen des Leims in Essigsäure und durch Zusatz von Weingeist, in welchem der essigsaure Leim löslich, Mucin unlöslich ist. v. Bibra nahm diese so gewonnene Substanz für identisch mit seinem Caseïn. Ueber die Zusammensetzung des einen oder andern dieser verschiedenen Stoffe ist, ausser v. Bibra's Caseïn-Analysen nichts bekannt.

Der Körper, welchen ich mit *Mucin* bezeichne, hat mit keinem der vorgenannten Aehnlichkeit, nur kann es als wahrscheinlich gelten, dass der nach de Saussure gewonnene Rückstand wirklich eine geringe Menge des Mucin neben Pflanzenleim enthält. Die Aehnlichkeit mit dem Pflanzenleim ist sehr gross, doch lässt es sich durch sehr leicht erkennbare Merkmale ohne Schwierigkeit von diesen unterscheiden.

Wenn man den Rest der weingeistigen Lösung, aus welcher Fibrin im Gemenge mit andern Stoffen gefällt ist, concentrirt bis zur Entfernung des grössten Theils des Alkohols, giebt die verbleibende trübe Flüssigkeit durch Erkaltung eine beträchtliche Fällung, die ein Gemenge ist von wenig Fibrin, Mucin und Pflanzenleim; dieselbe ist hellgelb firnissartig und stark seidenglänzend, wenn sie gegen die Glaswände gerieben wird. Ferner enthalten alle Lösungen, welche beim Reinigen und Auswässern des Fibrins erhalten werden, erhebliche Mengen Mucin, etwas Fibrin und Leim.

Nachdem man entwässert, das Fett mittelst Aether vollständig ausgezogen und dann in der Leere zur Trockne gebracht, wurde in 60—70 proc. Alkohol gelöst und der durch Erkaltung erhaltene Niederschlag in gleicher Weise mehrere Male noch mit geringen Mengen solchen Weingeistes behandelt. Die vereinigten Lösungen wurden mit starkem Alkohol vermischt, wobei ein flockiger, bald dicht sich zusammensetzender Niederschlag entstand, gelblich weiss und von bröcklicher Consistenz, während die Flüssigkeit milchig getrübt war, durch etwas ausgeschiedenen Pflanzenleim, der aber zum grössern Theil in Auflösung blieb. Dasselbe Verfahren mehre Male wiederholt, lieferte reines oder möglichst reines Mucin.

Auch die Lösung des Gemenges in sehr verdünnter Essigsäure kann zur Scheidung benutzt werden, indem man durch Zusatz von KO, NaO oder NH_3 in geringer Menge bis zur Bildung eines flockigen, sich zusammenballenden Niederschlags Fibrin fällt, dann durch weiteren Zusatz Mucin, das sich in weissen Flocken zu einer losen, leichtflüssigen schleimigen Masse von grauweisser Farbe sich zusammensetzend, abscheidet, man giesst nach einiger Ruhe die Leim und noch etwas Mucin enthaltende trübe Lösung ab, behandelt die Fällung noch mehrere Male in dieser Weise, neutralisirt aber zuletzt den Niederschlag, der Essigsäure enthält, vollständig, wornach er etwas consistenter erscheint, stark seidenglänzend und gelblich weiss, wäscht das essigsaure Alkali mit absolutem Alkohol fort und löst dann in 60proc. Weingeist, die Lösung mit starkem Weingeist fällend.

Von frühern Darstellungen des Pflanzenleims waren mir beträchtliche Mengen eines Präparates geblieben, das ich als unreinen Leim zurückgestellt und vergeblich in mehrere Körper zu spalten versucht hatte, dieselben waren fast reines Mucin.

Als charakteristische Eigenschaften des Mucins führe ich folgende an: Im frischen Zustande ist es von schleimiger Consistenz, schwach gelblich weisser Farbe, etwas durchscheinend, stark seidenglänzend, wenig perlmutterglänzend. Ueber SO_3 oder an der Luft trocknet es zu einer hellgelben, klaren, festen und spröden Masse ein, die von vielen feinen Risschen trübe und bröcklich erscheint, sich aber nicht, wie der Pflanzenleim in zusammenhängenden Platten gewinnen lässt. Mit Alkohol entwässert und in der Leere getrocknet bildet es weisse, wenig gelbliche Stücke, die nur geringen Zusammenhang zeigen und weit weniger spröde sind, als in gleicher Weise getrockneter Leim.

In 60—70 proc. Weingeist löst sich Mucin leicht völlig klar und fast farblos auf; die Lösung trübt sich bei ausreichender Menge Weingeist nach dem Erkalten nicht im Geringsten; starker Weingeist von 90—95 p.C. fällt es darauf in Flocken, die sich zu einer bröcklichen gelblich weissen Masse zusammensetzen. Auch von schwächerem Weingeist

wird es beim Erwärmen leicht gelöst, durch Erkaltung aber in um so grösserer Menge wieder abgeschieden, je schwächer der Weingeist ist. Die Fällung durch starken Weingeist in Flocken ist sehr charakteristisch; Leim fällt aus der weingeistigen Lösung in weissen Körnchen, die sich ähnlich dem Stärkemehl am Boden des Gefässes sehr langsam absetzen.

Säuren lösen in der Kälte und Wärme auch in sehr verdünntem Zustande leicht und vollständig zu klaren Flüssigkeiten, NO_5 indess nur in der Wärme, Essigsäure und concentr. SO_3 mit den bekannten Färbungen, aus der essigsauren Lösung fällen Alkalien bei bleibendem Ueberschuss an Säure die Substanz in weissen schleimigen Flocken, die noch Essigsäure enthalten und zu einem homogenen leichtflüssigen weisslichen Schleim sich vereinigen, bei vollkommner Neutralisation völlig neutral.

Alkalien, die Lösungen der alkalischen Erden lösen bei Kälte und Wärme, auch stark verdünnt, leicht klar auf, meist unter schwach gelblicher Färbung; durch Säuren wird fast alles Mucin wieder gefällt und die meisten Metallsalze geben schleimig-flockige, in Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Das Verhalten des *Mucins* gegen reines *Wasser* ist *sehr bezeichnend für die Substanz:* Obwohl nur wenig löslich in Wasser lässt es sich im frischen Zustande schon in der Kälte durch Aufrühren darin so zertheilen, dass eine trübe schleimige Flüssigkeit entsteht, aus welcher sich nach längerer Ruhe unter Klärung das Mucin unverändert wieder absetzt; in der Wärme vollzieht sich diese gleichmässige Mischung von selbst, ohne Veränderung der Substanz; bei Kochhitze aber wird das Wasser *milchig* trübe und erhält sich nach andauerndem Kochen in diesem Zustande wochenlang unverändert, während sich langsam eine zähe flockige Substanz absetzt, die nur zum Theil noch löslich in Weingeist und Essigsäure; nach kurzem Kochen klärt sich die milchige Flüssigkeit in der Regel durch Hinzufügung dieser Agentien noch vollständig auf. Durch längeres Kochen wird hiernach Mucin zersetzt in eine unlösliche und eine in Wasser lösliche Substanz.

Bei der Analyse des Mucins erhielt ich folgende Zahlen. Die Substanz ist bei 130° getrocknet.

1) 0,348 Grm. gaben 0,6905 CO_2 und 0,218 HO = 0,1883 C und 0,0242 H.
2) 0,383 Grm. gaben 1,017 Platinsalmiak, entsprechend 0,0637 N.
3) 1,005 Grm. gaben 0,063 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0086 S.
4) 1,010 Grm. gaben 0,068 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0093 S.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

C = 54,11 p.C.
H = 6,90 „
N = 16,63 „
O = 21,48 „
S = 0,88 „

Zu den angeführten Bestimmungen wurde völlig reines Mucin, so rein wenigstens, als ich dasselbe zu gewinnen vermochte, angewandt; zahlreiche Analysen von Präparaten, die noch mehr oder weniger Pflanzenleim enthielten, gaben 53,3—53,8 p.C. C, 16,7—18,0 p.C. N.

Ohne Zweifel ist die Substanz bei den frühern Untersuchungen des Klebers übersehen und, im Gemenge mit Pflanzenleim, wenig Fibrin und Stärke, auch wohl Fett als Pflanzenleim beschrieben worden. Dass für dieselbe der Name Mucin in Anwendung komme, scheint mir durchaus zweckmässig.

Die procentische Zusammensetzung der vier Körper, welche ich als Bestandtheile des Klebers nachgewiesen habe, stelle ich zum Ueberblick nun zusammen; es enthält:

	Pflanzenleim.	Para-Caseïn. (Legumin.)	Fibrin.	Mucin.
C	52,6	51,0	54,31	54,11
H	7,0	6,7	7,18	6,90
N	18,06	16,1	16,89	16,63
O	21,49	25,4	20,61	21,48
S	0,85	0,8	1,01	0,88

Für 3 dieser Bestandtheile ist der Gehalt an Stickstoff beträchtlich höher, als man für die Proteïnkörper im Allgemeinen und im Durchschnitt annimmt, und damit darge-

ss die übliche Art und Weise, den Gehalt an Pro-

teïnstoffen zu berechnen, indem man die gefundene Menge N mit 6,25 multiplicirt, wenigstens beim Weizen, erhebliche Ungenauigkeiten in sich schliesst. Dass bei den bisherigen Untersuchungen stets nur Präparate von geringerem Gehalt an N erhalten wurden, erklärt sich zur Genüge aus der Unzulänglichkeit der angewandten Methoden, nach denen die einzelnen Stoffe in wenig reinem Zustande, gemengt insbesondere noch mit Stärke und Fett, nur dargestellt werden konnten.

In welchem Verhältniss der Kleber die einzelnen Körper enthält, kann ich jetzt nur ganz im Allgemeinen angeben, da ich bisher vorzugsweise auf die Darstellung im reinen Zustande meine Aufmerksamkeit richtete, nicht auf Ermittlung des Verhältnisses der Stoffe zu einander; die folgenden Angaben machen daher keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Kleber frisch dargestellt enthält (nach frühern Bestimmungen) 73—75 p.C. Wasser, 25—27 p.C. trockne Substanz. Trockner Kleber gab nach dem Auflösen in Kali an Rückstand, aus Stärke, Schalen und etwas Fett bestehend 12—16 p.C.; stärkehaltiges Para-Caseïn 16—20 p.C. Den Gehalt an Fibrin, Mucin und Leim kann ich nur so bezeichnen, dass, nach oberflächlicher Schätzung, diese Substanzen in ziemlich gleichem Verhältniss, Leim indess wohl in der kleinsten Menge, im Kleber enthalten sind. — Ohne Zweifel ist das Mengenverhältniss der einzelnen Körper im Kleber von verschiedenen Weizensorten stets ein anderes, und nur annähernd dasselbe.

Dem hohen Gehalt an Stärke, die gleichsam eingekapselt ist durch die in Wasser unlöslichen Proteïnkörper und innig mit diesen gemengt, entspricht es vollkommen, dass die Analyse verhältnissmässig niedrige Zahlen für den Gehalt an N liefert; ich fand in einer Probe trocknen und möglichst von Fett befreiten Klebers: 12,7 p.C. N.

Wird der Kleber mit Vermeidung von Wärme in der Leere getrocknet, so behält derselbe alle seine ursprünglichen Löslichkeitsverhältnisse und giebt die obenangeführten Stoffe unverändert; in der Wärme getrocknet löst sich nur ein sehr kleiner Theil seiner Materie in Alkalien, Säuren

und Weingeist auf, welches Verhalten den nun bekannten Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile entspricht.

Mit dem eingehenderen Studium der beschriebenen Proteïnstoffe, hinsichtlich ihres Verhaltens zu Stärke, und mit ihrer Nachweisung in anderen Getreidesaamen, bin ich noch beschäftigt.

LI.

Notizen.

1) Ueber die Nichtexistenz des Wasium.

Das von Bahr (dies. Journ. XCI, 179) beschriebene Wasiumoxyd ist nach J. Nicklès (Compt. rend. t. LVII, 740) nichts als ein Gemenge von Yttererde mit ein wenig Didym- oder Terbiumoxyd, wie aus nachfolgender Vergleichung der Reactionen hervorgeht.

Reagens.	*Wasiumoxyd nach Bahr.*	*Yttererde.*
Oxalsäure u. Oxalate in saurer Lösung.	weisser Niederschl.	weisser Niederschl.
Ammoniak.	unvollständige Fällung.	unvollständige Fällung, da die Yttererde nicht unlöslich in Ammoniaksalzen ist.
Kali.	weisser in Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.	weisser, in Ueberschuss unlöslicher Niederschlag.
Schwefels. Kali.	weisser, krystallin. Niederschlag.	weissser, krystallin. Niederschlag.
Boraxperle in der Oxydations- und Reductionsperle.	durchsichtig, durch Flattern weiss werdend.	durchsichtig, durch Flattern weiss werdend.

Ferner ist das salpetersaure Wasiumoxyd rosenroth ganz wie salpetersaure Yttererde, wenn, wie Mosander gezeigt hat, dieselbe etwas Didym oder nach Berzelius etwas Terbium enthält; die wässerige Lösung des salpetersauren Wasiumoxyds giebt beim Verdampfen ebenso wie die der salpetersauren Yttererde eine gelatinöse Ausscheidung.

Bahr erhielt bei starkem Glühen des mit Kohle gemengten Oxyds im Chlorstrome ein weisses Sublimat eines flüchtigen Chlorids, von dem er unentschieden lässt ob es Chlorthorium sei, im Rückstande fand sich ein ebenso nichtflüchtiges Chlorid wie das des Yttrium, welches sich nämlich nach Wöhler unter diesen Umständen selbst in der höchsten Hitze nur theilweise verflüchtigt, und schon Berzelius beschreibt das Chloryttrium als nichtflüchtig.

2) Kohlensaures Thalliumoxyd.

Im LXXXVIII. Bd. p. 381 dies. Journ. habe ich angegeben, dass das kohlensaure Thalliumoxyd nicht alkalisch reagire. Diese Angabe bedarf insofern der Berichtigung oder wenigstens Beschränkung, als das Thallium zwei Carbonate, ein einfaches stark alkalisch reagirendes und ein Bicarbonat ohne alkalische Reaction zu bilden scheint. Leitet man einen Strom reiner durch doppeltkohlensaures Natron gewaschener Kohlensäure in eine Lösung von Thalliumoxyd, so verschwindet bald alle alkalische Reaction, die Lösung wirkt weder auf Curcuma- noch auf geröthetes (auch nicht blaues) Lakmuspapier. Erhitzt man dieselbe, so nimmt sie unter Kohlensäureentwicklung alkalische Reaction an und es krystallisirt beim Abdampfen einfachkohlensaures Thalliumoxyd in langen Nadeln. Ein mit der Lösung des indifferenten Carbonats getränktes Curcumapapier bräunt sich nach einiger Zeit selbst beim blossen Liegen an der Luft, indem wahrscheinlich mit den verdunstenden Wasser Kohlensäure entweicht, während der von mir a. a. O. beschriebene und oft wiederholte Versuch, bei welchen die durch Thalliumoxyd auf Curcumapapier hervorgebrachten Züge an der Luft und noch rascher in Koh-

lensäure verbleichen, zu beweisen scheint, dass das alkalische Carbonat sich durch Anziehung von Kohlensäure in Bicarbonat verwandelt. Eine in der nächsten Zeit i. d. Journ. mitzutheilende Arbeit über die Thalliumsalze wird darüber wohl Gewissheit geben. Erdmann.

---

3) Verbesserte Methode der Zinktitrirung.

(Aus einem Briefe von Dr. Stadler in Engis an Erdmann.)

Folgende zwar nicht wesentliche aber bisweilen doch angenehme Verbesserung der bekannten Zinktitrirungsmethode (dies. Journ. LXXIII, 410 und LXXXVIII, 486) findet bei Mangan und Blei enthaltenden Erzen Anwendung.

Zur Wegschaffung oder Unschädlichmachung dieser beiden Metalle sind zwar verschiedene Mittel vorgeschlagen (für ersteres z. B. längeres Stehenlassen der ammoniakalischen Lösung an der Luft, oder nach Barreswil Zusatz von unterchlorigsaurem Natron oder einiger Tropfen Brom, oder nach Millon von weinsaurem Kali; für letzteres Zusatz von schwefelsaurem Kali etc.), die Anwendung derselben ist aber theils mit mehr oder weniger Unbequemlichkeit und Zeitverlust verbunden, theils erfüllen sie ihren Zweck nicht. Ich verfahre daher jetzt so, dass ich die betreffende Substanz wie gewöhnlich in Königswasser löse etc., durch Ammoniak fälle, vor dem Filtriren aber einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Natron zusetze. Dadurch wird sämmtliches in die ammoniakalische Lösung übergegangene Mangan und Blei (nebenbei auch Kalk und Magnesia, nicht aber das Zink) gefällt und der durch Schwefelnatriumzusatz in dem Filtrat erfolgende Niederschlag ist von rein weisser Farbe.

---

4) Ueber die Umbildung der Schlangenhaut in Zucker.

In Anschluss an seine früheren Versuche über die Umbildung der Haut der Seidenraupen in Zucker (d. J. LXXXVIII, 500) hat S. de Luca (C. r. t. LVII, p. 437) nunmehr Versuche mit der Haut der Schlangen in derselben Richtung angestellt und gefunden, dass dieselbe eine der vegetabilischen Cellulose ähnliche Substanz in sehr geringer Menge enthält, welche in Kupferoxydammoniak löslich ist und in Glucose umgewandelt werden kann, die weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt und mit Bierhefe unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure in Gährung übergeht.

Bei diesen Versuchen ist die grösste Schwierigkeit die Entfernung der stickstoffhaltigen Substanzen aus der Schlangenhaut, man muss dabei sehr langsam verfahren und jede höhere Temperatur und rasche Einwirkung der Reagentien vermeiden. Von allen in Anwendung gebrachten Reagentien zeigte sich concentrirte Schwefelsäure und Kali am günstigsten, erstere löst daraus viel organische Substanz, die Haut wird dadurch dünn und aufgelockert, ohne ihre ursprüngliche Form zu verlieren, während Kali, welches sehr energisch, selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf die Haut wirkt, dieselbe in eine gelatinöse Masse verwandelt, die nach Behandlung mit viel Wasser eine weisse flockige Substanz zurücklässt. Rauchende Salzsäure giebt damit die violette Färbung, wie mit den Proteïnsubstanzen und Salpetersäure färbt sie gelb. Die einzelnen Versuche, welche der Verf. machte, waren folgende.

Schlangenhäute, direct mit ammoniakalischer Kupferlösung längere Zeit geschüttelt, lieferten nach Neutralisirung des Reagens eine Substanz, die nach Behandlung mit Fermenten und schwachen Säuren weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirte.

50 Grm. Schlangenhaut wurden mit conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und dann mit einem Liter Kalilauge (39,750 Grm. Kalihydrat enthaltend) gekocht. Nach dem Erkalten wurde viel Wasser zugefügt, das Unlösliche mehrmals gewaschen und darauf mit ammoniakalischer Kupferlösung übergossen; man erhielt eine al-

kalische Flüssigkeit, welche nach Neutralisation mit Salzsäure einen weissen leichten Niederschlag gab, der nach Erwärmen mit schwach angesäuertem Wasser das weinsaure Kupferoxyd-Kali reducirte.

50 Grm. Schlangenhaut wurden länger als 2 Monate hindurch mit ammoniakalischer Kupferlösung unter zeitweiligem Umschütteln zusammengelassen, die Flüssigkeit durch Glasstücke und Asbest filtrirt, was sehr langsam vor sich geht, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure neutralisirt. In der Ruhe setzte sich eine flockige Substanz ab, die nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser und kurzem Kochen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure das Kupfertartrat reducirte.

Endlich wurden 50 Grm. Schlangenhaut lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Aetzkalilösung behandelt und die unlösliche Substanz durch Decantation ausgewaschen. Nach den Trocknen gab dieselbe in einer Reibschale mit conc. Schwefelsäure befeuchtet eine gelatinöse Masse wie Pflanzenschleim. Nachdem dieselbe sich 24 Stunden selbst überlassen war, goss man sie in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umschütteln in eine grosse Menge kochenden Wassers, liess dann noch 6 Stunden fortkochen und neutralisirte die Flüssigkeit nach längerer Ruhe mit Kreide. Die decantirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen, um den Gyps und andere fremde Substanzen zu entfernen und die Lösung abermals im Wasserbade verdampft, sie hinterliess eine klebrige etwas gelbliche Substanz, die Kupfertartrat stark reducirte und mit Bierhefe unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure in Gährung überging.

LII.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.

VII. Ueber Silicatanalysen.

Von

G. Werther.

Seit mehreren Jahren bin ich mit einer ziemlich grossen Anzahl von Analysen kieselsäurehaltiger Gesteine beschäftigt gewesen, deren genaue Zusammensetzung besonders rücksichtlich des Alkaligehaltes für den Geognosten von Wichtigkeit ist. Mein Freund, Dr. J. Roth, hat die Resultate eines grossen Theiles dieser Analysen in seinem Werke über die Gesteinsanalysen (Berlin, W. Hertz, 1861) schon mitgetheilt, und ich werde sie nebst den übrigen am Ende dieser Mittheilung zusammenstellen. Zunächst aber beabsichtige ich meine Erfahrungen über die zur Zeit üblichen besten Methoden der Analyse kieselhaltiger Fossilien und ein Verfahren mitzutheilen, welches — eine Modification des einzigen bis jetzt bekannten — auf eine leichtere und zuverlässigere Art die *Bestimmung der Alkalien neben allen übrigen Bestandtheilen gleichzeitig* gestattet.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch mehrere Versuche über das Verhalten der Fluorüre des Magnesiums, Aluminiums etc. unter den bei der Analyse gewöhnlich vorkommenden Bedingungen angestellt. Diese verspare ich jedoch für eine spätere Mittheilung. Es wurden diese Versuche hervorgerufen durch die Ansicht, ob es nicht möglich sei, die Alkalien am besten als Fluorüre von den Fluorverbindungen der anderen Bestandtheile zu extrahiren, aber trotz mannigfacher Modificationen in der Anwendung der Lösungsmittel stellte sich das Verfahren als unanwendbar heraus.

Die Silicate, mit denen ich zu thun hatte, enthielten meistens die gewöhnlich vorkommenden Basen: Eisen, Mangan, Kalk, Thonerde und Alkalien, mehrere derselben auch

bestimmbare Mengen von Titansäure. Sie wurden entweder durch kohlensaure Alkalien oder durch Flussäure (auch Fluorammonium) oder durch kohlensaure Baryterde aufgeschlossen. Ueber die ersten beiden Verfahrungsarten, die hinlänglich bekannt sind, ist nur wenig zu bemerken, das letzte aber habe ich etwas abgeändert, um alle Bestandtheile eines Silicats in einer Probe zu bestimmen.

Bei der Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali habe ich gefunden, dass höchstens das $2\frac{1}{2}-3$fache Gewicht von kohlensaurem Kali-Natron zur völligen Zersetzung auch der kieselsäurereichen Silicate genügend ist, wenn letztere nur gehörig fein zertheilt, innig mit dem Alkalicarbonat gemengt sind und die Erhitzung über einem Gasgebläse lange genug vorgenommen ist. Jedenfalls ist es zweckmässig, vor dem Glühen im Gebläsefeuer den Tiegel erst $\frac{1}{2}$ Stunde lang über einem einfachen Gasbrenner zu erhitzen, um das starke Spritzen zu vermeiden.

Bei der Zersetzung durch Fluorammonium ist nur die Vorsicht zu gebrauchen, dass man die Hitze nicht über ganz schwache Rothgluth treibt, um nicht das Eisen zu schwer löslich zu erhalten und keinen Verlust an Aluminium zu erleiden. Es ist nicht räthlich, das jetzt auch im Handel käufliche Salz zu verwenden, denn so weit meine Erfahrungen reichen, enthält es stets nicht unbeträchtliche Mengen feuerbeständiger Bestandtheile. Jedenfalls muss man es vor seinem Gebrauch darauf prüfen. Die mancherlei Versuche, welche ich gemacht habe, Fluorammonium durch Wechselzersetzung sogleich im sublimirten Zustande zu erhalten, sind von keinem günstigen Erfolg begleitet gewesen, natürlich ausgenommen die Erhitzung von Fluornatrium oder Fluorkalium mit Chlorammonium, welche bekanntlich schon Berzelius mit Erfolg ausführte. Diess ist aber kein bequemerer und billigerer Weg. Es gelingt zwar durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Flussspathpulver und schwefelsaurem Ammoniak in einer Platinretorte, die einen ganz kurzen Hals besitzt, über welchen man zusammengerolltes Platinblech schiebt, ein reichliches *Sublimat* zu erhalten, das bedeutende Antheile von Fluor*ammonium* enthält. Dasselbe ist auch vollkommen luftbestän-

dig und verflüchtigt Kieselsäure im Platinlöffel leicht; aber es enthält eine überwiegende Menge von schwefligsaurem Ammoniak (selbst wenn man durch eine übergelegte Schicht Flusspathpulver hindurchsublimirt) und kann daher nur zu gelegentlichen Reactionen dienen. Ich verzweifle aber noch nicht daran, Fluorammonium sublimirt darstellen zu können.

Wenn man bei der Aufschliessung der Silicate durch kohlensauren Baryt nach der gewöhnlichen Methode verfährt, welche die analytischen Lehrbücher genauer beschreiben; dann hat man, wie Jedermann weiss, der diese Art Analyse durchgemacht hat, einen langen Weg zurückzulegen, ehe man zur Bestimmung der Alkalien gelangt, und die Operationen für die Entfernung der Schwefelsäure, die zur Abscheidung des Baryts gedient hat, sind unter allen Umständen lästig und meist Ursache zu ungenauen Bestimmungen. Ich habe daher eine kleine Abänderung in diesem Verfahren eingeschlagen und bin stets zu befriedigendem Resultate gelangt. Diese Abänderung ist folgende:

Das fein gepulverte Mineral (Schlämmung ist nicht erforderlich) wird mit dem sechsfachen Gewicht kohlensauren Baryts innig zusammengerieben und über dem Gasgebläse ungefähr (für je 1 Grm. Mineral) 35—45 Minuten der stärksten Rothglühhitze ausgesetzt, nachdem der Inhalt des Tiegels zuvor über dem einfachen Brenner zum Zusammensintern gebracht war. Die grobbröckliche Masse, welche bei Anwesenheit von Mangan grünlich, sonst bräunlich gefärbt ist, lässt sich durch Umkehren des Tiegels in der Regel vollständig ausschütten und wird zunächst in einem bedeckten Becherglase mit Wasser zerdrückt (was sehr leicht geschieht) und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak digerirt. Nachdem bei successiv wiederholtem Zusatz von letzterem Reagens kein heftiges Aufbrausen mehr erfolgt, überträgt man den Inhalt des Becherglases in eine flache (am besten Platin-) Schale, dampft im Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand wieder mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, dampft wieder zur Trockne und wiederholt diese Operation noch 2 bis 3 *Mal, bis die ganze* Masse ein feines weisses Pulver gewor-

den, in welchem sich kein grobes Bröckchen mehr vorfindet. Es ist selbstverständlich, dass dieses nur leicht erreicht wird, wenn man durch öfteres Zerdrücken und Rühren nachhilft.

Die schliesslich im Wasserbade eingetrocknete und vom überschüssigen kohlensauren Ammoniak befreite Masse wird dann mit Wasser ausgezogen, welches die kohlensauren Alkalien aufnimmt. Und zwar geschieht diess so leicht und vollständig, dass der Rückstand selbst im Spectroskop keine Spur Alkali mehr wahrnehmen lässt. Die wässrige Lösung der Alkalien enthält nie eine Spur Baryt oder Kalk, aber bisweilen sehr kleine Mengen Thonerde*), von der ich nicht habe ermitteln können, in welcher Verbindung sie darin enthalten war, auch habe ich diess nur einige Mal beobachtet. Für die Bestimmung der Alkalien ist übrigens diese Beimischung von Thonerde bedeutungslos, auch lässt sie sich leicht sowohl durch Eindampfen der wässrigen Lösung mit etwas kohlensaurem Ammoniak, als auch für sich entfernen. Die Bestimmung der Alkalien geschieht entweder mittelst einer titrirten Schwefelsäure durch indirecte Analyse oder durch Trennung mittelst Platinchlorid. Für letzteren Zweck vermischt man die wässrige Lösung der Alkalien mit Salmiaklösung, wobei die etwa beigemengte Thonerde zur Abscheidung gelangt, verdampft (das Filtrat) und entfernt den Salmiak durch Glühen.

Die Bestimmung der Alkalien. Was die Scheidung und Ermittelung der Alkalien anbetrifft, so giebt es keine kürzere und bequemere als die der indirecten Analyse, namentlich wenn man mit titrirter Schwefelsäure arbeitet. Für diesen Zweck dampft man die wässrige Lösung der Alka-

*) Ich habe den durch Verdampfen entstehenden Niederschlag anfangs für Zirkonerde gehalten, aber wegen seiner geringen Menge durch unzweideutige Reactionen mich nicht von der Wahrheit dieses Verdachtes überzeugen können. Da er bei Analyse von reinen Stücken Orthoklases und Oligoklases auftrat, und das Vorkommen von Zirkon darin nirgends angeführt wird, so habe ich ihn für Thonerde gehalten, obwohl diese Annahme mit dem Verhalten nicht recht *im Einklang* steht In Lithion-Mineralien ist der Niederschlag *kohlensaures Lithion*.

lien zu einiger Concentration ein (unbekümmert um die etwaige Anwesenheit der Thonerde), neutralisirt sie mit der titrirten Schwefelsäure (wobei die Thonerde zuletzt niederfällt) und wägt die eingedampfte und geglühte Masse (natürlich nach Filtration von der Thonerde, wenn solche da ist) Man hat dann alle Daten zur Berechnung nach den Formeln

$$x = \frac{G - \beta A}{\alpha - \beta}$$

$$y = A - x$$

in denen G das Gesammtgewicht der Sulfate, A das Gewicht der beiden Alkalien, α der Coëfficient des zu berechnenden x für 1 Theil Verbindung und β der Coëfficient des zu berechnenden y für 1 Theil Verbindung bedeuten. Natürlich gilt diese Methode der Bestimmung nur für die Ermittelung zweier Alkalien, und da diese in der Regel Kali und Natron sind, so ist x für Natron genommen $\alpha = \frac{71}{31} = 2{,}29$ und y für Kali $\beta = \frac{87}{47} = 1{,}852$.

Obwohl in dem Verbrauch der titrirten Schwefelsäure die Grundlage für die Berechnung von A schon genügend gegeben ist, so habe ich doch sehr häufig die dem Gewicht nach bestimmten Sulfate wieder gelöst und mit Barytsalz gefällt, um eine Controle für die Bestimmung der Schwefelsäure zu haben. In der That waren aber, wie vorauszusehen, die Abweichungen beider so unbedeutend, wie die Verschiedenartigkeit der Methode es erwarten liess.

Ich muss aber hier besonders hervorheben, worauf auch Fresenius aufmerksam macht, dass man sich zu dieser verführerisch bequemen Methode der Alkalienbestimmung nicht verleiten lassen darf, wenn der Gehalt derselben nicht ein beträchtlicher ist, wenn also beispielsweise die Summe ihrer Sulfate nicht wenigstens 0,6—0,8 Grm. beträgt. Bei geringen Mengen wird, wie mich zahlreiche Versuche, in denen ich zur Controle directe Trennung vornahm, gelehrt haben, die Ungenauigkeit zu gross.

Die Scheidung der Alkalichloride mittelst Platinchlorid, ihrem allgemeinen Verfahren nach bekannt, ist wegen der *unangenehmen Eigenschaft* des Aetherweingeistes, an den

Wänden des Gefässes entlang über den Rand derselben hinwegzukriechen, zweckmässiger Weise mit der Vorsicht auszuführen, dass das Gefäss, in welchem gefällt ist, in einer Schale steht, in welche man das Uebergekrochene später hineinspült. Ich habe mich nämlich, statt die Chloralkalien vorher trocken zu wägen, lieber zur directen Bestimmung beider Alkalien entschlossen, was sehr leicht von statten geht, wenn man das Natron folgendermaassen ermittelt. Das Filtrat vom Kaliumplatinchlorid, mit hinreichend Wasser vermischt, wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann allmählich zur starken Rothgluth erhitzt. In gar nicht langer Zeit ist die vollständige Zersetzung des Platinchlorids beendet, worauf das schwefelsaure Natron mit Wasser ausgezogen und als solches bestimmt wird. Vor der Behandlung mit Schwefelsäure prüft man den trocknen Rückstand im Spectroskop auf Kali und muss sich dabei von den zahlreichen grünen Linien und dem continuirlichen Spectrum, welche das Platinchlorid veranlassen, nicht irre führen lassen.

Die Methode der Aufschliessung mit so viel kohlensaurem Baryt, dass die Masse nicht schmilzt, auch nicht stark zusammenbackt, erweckt zunächst das Bedenken, dass, weil sie in sehr hoher Temperatur stattfinden muss, etwa eine Verflüchtigung von Alkalien mit sich bringen könnte. Ich habe mich aber in mehreren Proben derselben Feldspäthe überzeugt, dass diess nicht der Fall sein kann, denn die Zahlen für die Alkalien stimmten so gut überein, wie man es in zwei unter gleichen Bedingungen unternommenen Analysen nur irgend erwarten konnte*).

*) Ich will nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass das jüngst erschienene *Handbuch der analytischen Mineralchemie* von Prof. L. E. Rivot, ins Deutsche übersetzt von A. Remelé (Paris und Leipzig 1863), die Methoden der Silicatanalysen sehr ausführlich, von gründlicher Sachkenntniss und anscheinend zahlreichen Beobachtungen unterstützt, beschreibt, und die einzelnen Aufschliessungsweisen einer eingehenden Kritik unterzieht. Er macht bei der Aufschliessung mittelst Baryt nach der älteren Art in den Verhältnissen von 1—3 Th. kohlensauren Baryt auf 1 Th. Mineral die Furcht vor

Trennung der Kieselsäure von der Titansäure. Die Abscheidung der in der gewogenen Kieselsäure stets vorhandenen, wenn auch oft nur geringen Mengen fremder Verunreinigungen ist nach bekannten Methoden auszuführen und gelingt leicht, wenn unter den fremden Beimengungen sich nicht Titansäure und wie es nach der von mir häufigst gebrauchten Methode zu erwarten war, Baryterde beigemengt finden. Die Abscheidung der Kieselerde aus der mit Barytcarbonat behandelten Masse geschah immer durch Chlorwasserstoffsäure und zwar so, dass der im Wasserbade erhaltene trockne Rückstand nachher bei 115—120° bis zur völligen Staubtrockniss gebracht wurde. Freilich ist dabei der Antheil Baryt und auch andere Basen, der wiederum mit Kieselsäure in Verbindung tritt, grösser als wenn blos bis unter 100° erhitzt wird. Aber da doch einmal eine neue Behandlung der Kieselsäure vorgenommen werden muss, so kommt es auf etwas mehr oder weniger nicht an, und man vermeidet dabei zwei ungleich grössere Uebelstände. Wenn nämlich die unter 100° eingetrocknete Masse in salzsaurem Wasser aufgenommen ist, so löst sich so viel Kieselsäure wieder auf, dass einerseits die Lösung obwohl völlig klar doch sehr langsam filtrirt und andererseits die Kieselsäure nachher von den Basen wieder getrennt werden muss. Wenn aber ausserdem die Substanz Titansäure enthält, so zersplittert sich nicht nur diese zum Theil in den Rückstand, zum Theil in die salzsaure Lösung, sondern es tritt auch noch gegen das Ende der Filtration oft die Widerwärtigkeit des milchigen Durchgehens der Lösung ein. Diess Alles vermeidet man, wenn bis 120° erhitzt wird.

Um nun die Kieselsäure von den fremden Basen und von der Titansäure zu scheiden, habe ich mit Rücksicht auf den Barytgehalt meist folgendes Verfahren angewendet,

---

Verflüchtigung der Alkalien geltend, diese ist aber ungegründet. Die richtige Beobachtung des Verf., dass bei der nachmaligen Abscheidung der Kieselsäure letztere stets einen Antheil des Baryts zurückbehält, wenn die Masse über 100° erhitzt wird, hat ihn zu der Mahnung veranlasst, man solle nicht über 97—98° C. erhitzen. Dabei *entsteht ein anderer Uebelstand* und eine neue Fehlerquelle (s. oben).

welches zwar auch nicht vollkommen befriedigt, aber wenigstens unter allen von den besten Analytikern vorgeschlagenen Methoden mir noch am zweckmässigsten erschienen ist. Es wurde die Gesammtmenge der gewogenen Kieselsäure in einem hohen Platintiegel mit Schwefelsäure von etwa 1,7 spec. Gew. und nicht zu concentrirter Flusssäure im Wasserbade erhitzt, indem immer nur wenig der letzteren auf einmal zugesetzt und dieser Zusatz so oft als erforderlich wiederholt wurde. Schliesslich fügte ich noch einmal von der Schwefelsäure hinzu und erhitzte über freiem Feuer vorsichtig bis zur Verdampfung eines guten Antheils der etwa zu reichlich angewandten Schwefelsäure. Nach dem Erkalten und dem plötzlichen Einguss des Tiegelinhalts in eine grössere Menge Wasser liess man den schwefelsauren Baryt sich absetzen, filtrirte, kochte im Filtrat die Titansäure nieder (was lange Zeit und gehörige Verdünnung erfordert) und schied im Filtrat davon etwaige Thonerde und Kalkerde wie gewöhnlich. Ich habe in meinen Erfahrungen erstere nicht immer, letztere nur selten angetroffen, dagegen in magnesiareichen Mineralien öfters Talkerde.

Der eine Uebelstand bei dieser Trennungsmethode ist der, dass im Fall der Anwesenheit von viel Eisenoxyd die zuerst ausgeschiedene schwefelsaure Baryterde einen Gehalt von eisenhaltiger Titansäure bekommt, der hinterdrein entfernt werden muss, und dazu habe ich gewöhnlich das Schmelzen mit kohlensaurem Natron und vorsichtige Extraction mit Salzsäure angewendet. Der andere Uebelstand beruht in dem lange fortzusetzenden Kochen sehr verdünnter Lösungen von Titansäure. Man kommt zwar schneller davon, wenn die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak gefällt wird, oder selbst nur mit Ammoniak neutralisirt und kurze Zeit gekocht wird. Aber diess geht natürlich nicht bei Anwesenheit von Thonerde und nur mit besonderer Vorsicht bei Anwesenheit von Kalkerde.

Wenn es daher das hinreichend vorhandene Material gestattete, so habe ich für die Bestimmung der Titansäure stets eine besondere Probe genommen, die mit Flussäure aufgeschlossen wurde.

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde. Zur Scheidung dieser beiden Basen von den übrigen ist bei Anwesenheit von Mangan das Verfahren mit essigsaurem Natron das empfehlenswertheste, bei Abwesenheit des Mangans mag man mit Ammoniak schwach übersättigen und bis zur Entfernung alles überschüssigen Ammoniaks kochen. Es braucht hier nicht erörtert zu werden, in welchen Fehler man verfällt, wenn bei Anwesenheit von Mangan die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und gekocht wird. Selbst wenn diess sehr vorsichtig geschieht, sind das niedergefallene Eisenoxyd und Thonerde unrein, oder sie sind nicht völlig gefallen.

Zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde giebt es keine bessere und angenehmere Methode als die durch unterschwefligsaures Natron. Man muss sich nur hüten, die Flüssigkeit zu früh zu erhitzen, und wenn gekocht wird, nicht eher aufzuhören, als bis jede Spur von Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist.

Bestimmung des Eisenoxyduls und Eisenoxyds. Um die beiden Oxydationsstufen des Eisens, eigentlich das Oxydul speciell zu ermitteln, habe ich folgendes Verfahren am einfachsten gefunden. Es ist bei gehöriger Vorsicht so zuverlässig, als man es verlangen kann. Das nicht übertrieben fein gepulverte Mineral wird in einem etwa 5 Centimeter hohen und 3 Centim. weiten Platintiegel*) mit Schwefelsäure von 1,6—1,7 spec. Gew. und mit ziemlich concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen und über einer kleinen Flamme (mit Drahtnetz überdeckt) so lange gelinde erwärmt, bis zwischen dem Ausschnitt des Tiegeldeckels und der darunter befindlichen Flantsche keine flockigen Dämpfe mehr austreten. Dann ist das Silicat zwar nicht gelöst aber zersetzt und man wirft bei der ersten Oeffnung des Tiegeldeckels sofort ein Paar kleine Krystalle von Doppelspath ein. Während des Erkaltens, wobei ein langsamer Strom Kohlensäure sich entwickelt, setzt man ausgekochtes Wasser hinzu, so dass der Tiegel, während er mit Schwefel- und

*) Für diesen Zweck habe ich einen besonderen Platintiegel von *Herrn Heräus in Hanau* mir anfertigen lassen.

Flussäure zur Hälfte höchstens angefüllt war, nun zu ¼ vo
wird und titrirt unter fortdauerndem Umrühren mit eine
Platindraht mit übermangansaurem Kali aus. Es lassen si
in einer Stunde 3—4 Proben schnell hinter einander a
führen und die Wiederholung solcher Proben mit demselb
Mineral haben mich von der Zuverlässigkeit der Meth
überzeugt. Oefters habe ich den nach vollendeter Titrir
auf dem Boden des Tiegels befindlichen Schlamm sch
von Neuem mit Flussäure u. s. w. behandelt und im
gefunden, dass von Eisenoxydul nichts darin zu entdec
war.

Ueber die Trennung der übrigen Basen ist nichts
sonderes hervorzuheben.

Die nachstehende Zusammenstellung enthält Gest
die bisher nur wenig oder gar nicht analysirt worden s
Ihre Beschreibung findet sich grösstentheils in dem
angeführten Werke J. Roth's über die Gesteinsanalysen
Die wenigen dort nicht angeführten sind die unter 8 u

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
Si	2,85	51,62	53,28	51,98	54,14	56,20	49,97	32,03	5
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	
Al	13,41	12,30	4,43	16,27	18,06	15,26	15,64	7,42	2
Fe	5,28	—	5,79	4,38	3,12	7,74	6,40	0,22	
Fe	4,16	4,86	1,04	8,24	5,87	5,09	6,03	25,19	
Ca	1,90	—	1,51	7,34	5,20	9,50	8,60	21,67	
Mg	0,99	33,04	29,85	5,85	3,80	3,21	4,85	5,66	
Na	2,80	—	1,49	1,20	2,25	2,70	1,75	3,48	
K	2,50	—		3,30	1,44	0,62	3,81	4,14	
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	
Glüh-verl.	3,10	—	2,60	2,71	6,35	—	2,03	—	

1. Urthonschiefer vom Oppafall (Altvater).

2. Talkschiefer von Fahlun.

3. Talkschiefer von Zöptau. Eisenoxydul und Alk
sind nachträglich bestimmt, finden sich also in Roth's
gaben nicht gesondert, letztere nicht getrennt. Das Spe
wies nur wenig Kali nach, Natron überwiegend.

4. Melaphyr von Hrabacow. Ḟe nachträglich bestimmt, aher bei Roth in Summa 13,53 p.C. F̈e.

5. Melaphyr von Kostialow (Woleschkathal). Ḟe später estimmt. Ist bei Roth in den 9,64 F̈e enthalten.

6. Melaphyr von Stransko bei Liebstadt. Das Ḟe ist ei Roth in den 13,40 F̈e enthalten.

7. Melaphyr von Tabor bei Gitschin.

8. Augitporphyr von Molignow (Seisser Alp). Etwas erwittert, die möglichst unzersetzten Bruchstücke gewählt.

9. Diorit von Suhl. Von diesem Gestein werde ich äter eine weitere Analyse mittheilen, gleichzeitig mit der es in ihm enthaltenen Feldspaths.

VIII. Krystallform des Jodbaryums.

Von

G. Werther.

Meine neulich (s. dies. Journ. XCI, 167) mitgetheilte eobachtung über die Krystallform des Brombaryums verlasste mich zu einigen Versuchen über die Gewinnung es Jodbaryums in erkennbaren Krystallen. Es ist beanntlich dieses Salz sehr leicht löslich, leicht zersetzlich, egen seiner Zerfliesslichkeit unangenehm zu behandeln nd scheint bis jetzt, mit Ausnahme von Croft's Angabe . unten), nur in kleinen Nadeln gewonnen zu sein. Inessen gelang es doch, durch Zersetzung des unterschwefligauren Baryts mit Jod aus der vom tetrathionsauren Baryt bfiltrirten Flüssigkeit ziemlich grosse, sehr wohl der orm nach erkennbare Krystalle von Jodbaryum zu eralten. Sie waren denen des früher beschriebenen Bromaryums zum Verwechseln ähnlich, würden auch ohne die igenschaft der Zerfliesslichkeit fast nach allen Richtungen in gut messbar gewesen sein und färbten sich an der Luft ugenblicklich rothbraun. Es waren die Combinationen der asischen Endfläche mit dem zwei- und eingliedrigen Grundtaëder, *dem verticalen* Prisma und der Hexaidfläche a,

auch die kleine Fläche $'r^2$ war an den Krystallen zu bemerken. Es war nur möglich, die Neigung von $p : p$ und von $a : p$ zu messen und diese bestätigten die Isomorphie mit dem Brombaryum. Es waren nämlich

	am Jodbaryum	am Brombaryum
$a : p$	= 126° 40′	126° 54′
$p : p$ an b	= 106° 18′	106° 12′

Man durfte daher wohl dem gewässerten Jodbaryum die Formel $BaJ + 2\dot{H}$ ertheilen, obwohl die Analyse der Krystalle dafür direct keine Bestätigung geben konnte, denn beim Erhitzen entwichen grosse Mengen Jodgas und der Verlust betrug 15 p.C. statt 8,4 p.C., der Rückstand reagirte stark alkalisch, es hatte bedeutende Zersetzung Platz gegriffen. Dagegen bestätigte eine weitere Analyse der frisch bereiteten und zwischen Papier schnell trocken gepressten nur schwach gelblichen Krystalle die Voraussetzung. Es wurden erhalten aus 1 Grm. 1,096 Grm. Jodsilber und 0,543 Grm. schwefelsaurer Baryt.

	Gefunden.	Berechnet.
J	59,24	59,46
Ba	31,94	32,11
$\dot{H}_2$	8,82 (aus der Differenz)	8,42

Krystalle von dem Wassergehalt, wie sie Croft erhielt (s. dies. Journ. LXVIII, 402), habe ich nicht gewinnen können.

IX. Analysen von Pflanzenaschen.

Von

Hugo Zschiesche.

1) Rhizom von Nymphaea alba L. var. sphärocarpa, Casp.

Das Rhizom wurde im Innern lebender Pflanzen aus dem hiesigen Oberteich entnommen, zertheilt und zuerst an der Luft, dann bei 100° getrocknet. Die Asche wurde in einer kleinen Muffel, die in eine grössere heizbare eingesetzt wurde, bei mässigem Feuer bereitet. — Die so erhaltene

Asche schmolz in hoher Temperatur und reagirte stark alkalisch. — Zur Analyse wurden 1,820 Grm. verwendet. — Der wässrige Auszug enthielt:

$\dot{K}$	0,144
$\dot{Na}$	0,708
$\ddot{S}$	0,044
Cl	0,228
$\ddot{\ddot{P}}$	0,1023
	1,2263

Der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen, worin er sich mit Ausnahme von 0,023 Grm. Sand und Kohle löste. Die Lösung enthielt:

$\dot{Ca}$	0,12
$\ddot{\ddot{F}}e$	0,055
$\dot{Mg}$	0,0051
$\ddot{\ddot{P}}$	0,1076
	0,2877

Hieraus berechnet sich folgende procentige Zusammensetzung:

Kieselsäure, Sand und Kohle	1,264
$\dot{Na}$	38,901
$\ddot{S}$	2,198
$\dot{K}$	7,912
Cl	12,527
$\ddot{\ddot{P}}$	11,533
$\dot{Ca}$	6,593
$\dot{Mg}$	0,280
$\ddot{\ddot{F}}e$	3,020
	84,238
(berechnet) $\ddot{C}$	17,999
	102,237

Die Menge der Kohlensäure ist in der Art berechnet, dass die im wässrigen Auszug gefundenen Mengen von $\ddot{S}$, $\ddot{\ddot{P}}$ und Cl zuerst als an K und Na gebunden in Rechnung

gezogen und der Rest der Alkalien dann als kohlensaure Salze betrachtet wurde.

2) Elodea canadensis, Michaux.

Diese aus Nordamerika zu uns eingeschleppte Hydrocharidee, die durch ihre enorme Vermehrung den europäischen Flüssen und Kanälen gefährlich zu werden anfängt, wird im hiesigen botanischen Garten in einem flachen cämentirten Bassin cultivirt, das ungefähr 36 Quadr.-F. Oberfläche haben mag. Da im Laufe jeden Jahres das Wachsthum der Pflanze ein so reichliches ist, dass das Bassin völlig ausgefüllt wird, so bot sich die Gelegenheit dar, von der grossen Menge des Gewächses, die herausgeschafft werden musste, um neuer Vegetation Platz zu machen, eine Aschenanalyse vorzunehmen.

Leider war die schon ziemlich alte Pflanze mit vielen Bacillarien bedeckt, die selbst durch anhaltendes Abspülen mit reinem Wasser nicht zu entfernen waren, und deren feste Bestandtheile natürlich in die Pflanzenasche mit übergehen mussten. — Da aber diese unendlich kleinen Organismen von der feinfilzigen Pflanzenmasse mechanisch nicht zu entfernen sind, so musste ihr Aschengehalt schon mit in den Kauf genommen werden. Da sich Bacillarien aber auf allen Wassergewächsen finden, könnte man die Bedingungen, unter denen diese Analyse unternommen ist, auch für die normalen ansehen.

Die frische, im April gesammelte und gut gewaschene filzige Pflanzenmasse wurde lufttrocken gemacht, wobei sie bis auf einen winzigen Rest zusammentrocknete. 8 Unzen dieser lufttrocknen Substanz gaben auf vorher beschriebene Art eingeäschert 2 Unzen, also 25 p.C. Asche, welche später untersucht wurde. — In der Zwischenzeit hatte sie Wasser angezogen, und enthielt folgende Bestandtheile im Hundert.

Die unter L. stehenden Zahlen erhielt bei einer Analyse derselben Asche mein Freund Lantsch.

			L.
	Feuchtigkeit	5,200	—
	Sand	4,520	—
Aus der salzsauren Lösung abgeschiedene	$\dot{S}i$	4,313	5,63
	$\ddot{F}e$	4,630	5,16
	$\dot{C}a$	20,840	21,71
	$\dot{M}g$	4,833	4,744
	$\ddot{P}$	18,457	17,786
	Cl	1,1012	0,79
	S	9,660	8,32
	$\dot{N}a$	15,974	
	$\dot{K}$	7,105	
	$\ddot{C}$	3,369	
		100,0022	

LIII.

Ueber die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze.

Von

Dr. **Carl Pape** in Göttingen.

In dem CXX. Bande von Poggendorff's Annalen habe ich eine Arbeit über die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze mit verschiedenem Wassergehalte veröffentlicht, deren Resultate hier im Auszuge mitgetheilt werden sollen. — Die Arbeit zerfällt im Wesentlichen in zwei Theile, von denen der erste die Bestimmung specifischer Wärmen im Allgemeinen behandelt und der zweite sich mit der Ermittelung der genannten specifischen Wärmen nach der im ersten Theile zu diesem Zwecke entwickelten Methode mit Hülfe eines besonders vortheilhaft eingerichteten, gleichfalls ausführlich beschriebenen Apparates beschäftigt und die weiteren Schlüsse enthält, zu denen die beobachteten Werthe führen.

Die angewandte Methode ist die der Mischungen und zwar in der Form und mit den Verbesserungen, wie sie zuerst von Prof. Neumann in Königsberg in Pr. gebraucht ist. Diese Methode besteht ihrem Wesen nach darin, dass der auf seine specifische Wärme zu untersuchende Körper auf eine genau messbare hohe Temperatur, gewöhnlich die des Dampfes von siedendem Wasser, erhitzt und dann in eine Flüssigkeit von ebenfalls genau beobachteter Temperatur und bekannter specifischer Wärme getaucht wird. Die beobachtete Temperaturänderung der Flüssigkeit liefert dann die Hauptgrösse zur Berechnung der specifischen Wärme. In der cit. Abhandlung ist eine strenge mathematische Entwickelung gegeben unter gleichzeitiger Berücksichtigung aller der Fehlerquellen, welche sich bei Versuchen dieser Art geltend machen, namentlich ist eine Fehlerquelle berücksichtigt, die bei den bisherigen Beobachtungen specifischer Wärmen nicht genügend gewürdigt ist, obwohl sie zu grösseren Fehlern Anlass geben kann. Dieselbe hat ihren Grund darin, dass der untersuchte Körper je nach seiner inneren Wärmeleitungsfähigkeit eine grössere oder geringere Zeit gebraucht, bis er mit der Flüssigkeit dieselbe Temperatur annimmt, dass also wegen der nicht zu umgehenden fortwährenden Ausstrahlung des Mischgefässes ein grösserer oder geringerer schwer zu controlirender Verlust an Wärme eintritt, deren Menge auf die Zuverlässigkeit der ermittelten specifischen Wärme einen unter Umständen bedeutenden Einfluss hat. Der schliesslich ermittelte Ausdruck für die gesuchte specifische Wärme mit den verschiedenen Correctionsgliedern, wie sie die Berücksichtigung der verschiedenen Fehlerquellen liefert, giebt die Mittel an die Hand, zu entscheiden, in welcher Weise die Versuche am vortheilhaftesten angestellt werden, namentlich auch, in welcher Form der untersuchte Körper am Zweckmässigsten angewandt wird, um die unvermeidlichen Correctionsgrössen auf einen möglichst kleinen Werth zu reduciren. Von diesen Resultaten ist bei der vorliegenden Untersuchung mit Vortheil für die Zuverlässigkeit der beobachteten spec. Wärme Gebrauch gemacht.

Derselbe allgemeine Ausdruck hat auch für den Fall Anwendung gefunden, dass der Körper ohne seine Zusammensetzung zu ändern nicht auf die Temperatur des Dampfes von siedendem Wasser erhitzt werden konnte. Dieser Fall trat bei den schwefelsauren Salzen mit mehr mehr als 1 Aeq. Wasser ein. Es bedurfte hierzu nur einer Umkehrung des Versuchs der Art, dass das untersuchte Salz sich von vornherein in der Flüssigkeit befand und mit dieser durch einen erhitzten Körper von bekannter specifischer Wärme erwärmt wurde. Damit ein solcher Versuch ein hinreichend zuverlässiges Resultat geben konnte, musste zwischen der Masse des Salzes einerseits und der der Flüssigkeit und des erhitzten Körpers andererseits ein bestimmtes Verhältniss bestehen, oder, da die letzteren beiden Massen sich aus Gründen, die in der einmal gegebenen Einrichtung des Apparates lagen, sich ohne Nachtheil für das Resultat nicht wohl verändern liessen, es musste die Menge eines jeden Salzes einen bestimmten Werth erreichen. Dieser Werth wurde auf Grund einer vorläufigen angenäherten Bestimmung der specifischen Wärme des Salzes mit Hülfe der allgemeinen Gleichung näher dahin bestimmt, dass der Einfluss des Salzes bei der Wärmevertheilung dem der Flüssigkeit und des erhitzten Körpers nahe gleichkam.

Bei den einmal gegebenen Dimensionen des Apparates war es indess nicht immer möglich, die bestimmte Salzmenge anzuwenden, bei anderen Salzen stand auch nicht immer die erforderliche Menge zur Verfügung, und in Folge dieses Uebelstandes konnte die umgekehrte Methode nicht so zuverlässige Resultate als die directen liefern, und die hier ermittelten specifischen Wärmen können daher nur als sehr angenähert richtig bezeichnet werden.

Nächst der Ermittelung des genauen Ausdrucks für die Vertheilung der Wärme unter Berücksichtigung sämmtlicher Fehlerquellen und der nach diesem Ausdrucke möglichst vortheilhaften gewählten Mengenverhältnisse der in Frage kommenden Körper und der passend eingerichteten Form und Grösse der untersuchten Salze, ist bei Versuchen zur Bestimmung specifischer Wärmen eine der Hauptauf-

gaben die, dem erhitzten Körper, sei es nun das untersuchte Salz selbst, oder, wie bei dem umgekehrten Versuche, ein Hülfskörper, eine genau bestimmbare Temperatur gleichmässig durch seine ganze Masse zu ertheilen. Man wählt hierzu gewöhnlich die für jeden Luftdruck genau bekannte Temperatur des Dampfes von siedendem Wasser, indem man den Körper in einen grossentheils von Dampf umströmten abgeschlossenen Raum bringt. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass das Innere eines solchen Raumes bei den bisher angewandten Apparaten nie die Temperatur des Dampfes ganz erreicht, so dass man nie sicher sein kann, ob der erhitzte Körper auch durchweg die vom Thermometer des Apparates angezeigte Temperatur besitzt. Es entsteht dadurch eine grosse Unsicherheit bei der Beurtheilung der Resultate, und in vielen Fällen muss man unbedingt das Vorhandensein von Fehlern auf Grund einer solchen mangelhaften Einrichtung annehmen. In einem besonderen Theile der Arbeit, der über die Regnault'schen Bestimmungen specifischer Wärmen handelt, wird gezeigt, dass diese mit Fehlern behaftet sein müssen, weil bei ihrer Ausführung das Innere des Apparates die Temperatur des Dampfes meistens nur bis auf 2 oder 3° C. erreicht hat.

Der bei den vorliegenden Versuchen benutzte Apparat, derselbe, den Neumann bei seinen Untersuchungen über specifische Wärmen benutzt hat, ist von dieser Fehlerquelle frei, er ist so eingerichtet, dass im Inneren des von Dampf umströmten Raumes stets genau die Temperatur des Wasserdampfes erreicht wird, wie sie dem jedesmaligen Barometerstande entspricht. Die detaillirte Beschreibung dieses Apparates nebst seiner Abbildung findet sich a. a. O., es mag hier nur angedeutet sein, dass die genannte Bedingung durch eine Einrichtung erfüllt ist, die es gestattet, den zu untersuchenden Körper von allen Seiten in grosser Nähe mit Dampf zu umgeben. Im Wesentlichen besteht der Apparat aus zwei fast cylindrischen doppelwandigen abgestumpften Kegeln aus Messingblech, die so in einander geschoben werden können, dass im Inneren des kleineren Kegels der untersuchte Körper, vollkommen gegen aussen *abgeschlossen*, theils von dem gleichzeitig durch beide Kegel

strömenden Wasserdampfe des inneren, theils von dem des äusseren Kegels umgeben ist. Durch eine Drehung des inneren Kegels um seine Axe ist es möglich, ohne gleichzeitig die Dampfströmung zu unterbrechen, den Körper, bis zum letzten Augenblicke vom Dampfe umgeben, durch eine Oeffnung des äusseren Kegels in die im Augenblicke der Drehung darunter gesetzte Mischflüssigkeit fallen zu lassen. Die Ausgleichung der Temperatur in derselben wird in bekannter Weise durch Heben und Senken eines durchlöcherten Blechkastens beschleunigt und gleichmässig bewirkt, auf dessen Boden der Körper gefallen ist, und die Bestimmung der schliesslichen Maximumstemperatur unter Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln mit Hülfe eines am Mischgefässe befestigten feinen Thermometers ausgeführt.

Dass zu dieser Untersuchung wasserfreie und wasserhaltige schwefelsaure Salze gewählt sind, hat einen doppelten Grund. Einmal gestatteten sie, da von den ersteren nur erst wenige, von den letzteren noch keine auf ihre specifische Wärme untersucht waren, die Frage zu entscheiden, ob das von Neumann auf zusammengesetzte chemische Verbindungen derselben Art ausgedehnte Dulong'sche Gesetz der Constanz des Productes aus Aeq.-Gewicht und specifischer Wärme, sich auch für die einzelnen durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Classen so vielfach zusammengesetzter Salze bestätigte. Ferner lag die Wahrscheinlichkeit vor, einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen dem Werthe dieses Productes auf der einen Seite und dem des wasserfreien Salzes und der Anzahl der jedesmal vorhandenen Aequivalente Wasser auf der anderen aufzufinden. Dass nicht über alle Classen der wasserhaltigen Salze, von denen mit 1 Aeq. Wasser an bis zu denen mit der höchsten möglichen Zahl und von anderen mir über ein oder zwei Salze Beobachtungen vorliegen, hat seinen Grund in der Schwierigkeit gehabt, die nöthigen Salze zeitig genug und in genügender Menge mit der genau verbürgten Zusammensetzung zu beschaffen. Dass namentlich die Eisensalze nur in geringer Zahl haben untersucht werden können, hat daran gelegen, dass die gewählte Mischflüssigkeit,

das sogenannte französische Terpentinöl, das sonst alle hier in Frage kommenden Bedingungen erfüllte, eine wider Erwarten starke Oxydationsfähigkeit besass, besonders den porösen nicht krystallisirten Salzen gegenüber, so dass die dadurch erzeugte Wärme nicht vernachlässigt werden durfte, ohne dadurch das Resultat mit groben Fehlern zu behaften.

Die specifische Wärme des Terpentinöls ist eine der Hauptgrössen für die Berechnung der specifischen Wärme der Salze gewesen und besonders in 22 von einander unabhängigen Versuchen durch erhitztes Kupfer von bekannter specifischer Wärme bestimmt und hat sich im Mittel gleich 0,440 ergeben. Da diese Beobachtungen über eine lange Zeit vertheilt und zum Theil mit frischer zum Theil mit mehrfach gebrauchter Flüssigkeit angestellt sind, so geben sie gleichzeitig den Beweis, dass das Terpentinöl sich trotz seines äusserlich oft veränderten Aussehens ganz besonders gut zu Untersuchungen dieser Art eignet.

Die untersuchten Salze nebst den erhaltenen Mittelwerthen ihrer specifischen Wärmen finden sich in der folgenden Tabelle, ihrem Wassergehalte nach geordnet, zusammengestellt. Die Zahlen in der zweiten Columne zeigen die Zahl der Versuche an, aus denen die nebenstehende specifische Wärme als Mittelwerth erhalten ist.

	Zahl der Beobachtungen.	Beobachtete spec. Wärme	Aeq.-Gew.	Product.	Mittel der Producte.	Berechnete spec. Wärme.	Spec. Gewicht bei 16° C.
1) *Wasserfreie schwefelsaure Salze.*							
$MgOSO_3+0.HO$	4	0,224	750,00	168,0		0,233	2,675
$ZnOSO_3+0.HO$	8	0,174	1007,50	175,3		0,173	3,435
$MnOSO_3+0.HO$	12	0,182	945,00	172,0	174,7	0,185	3,192
$CuOSO_3+0.HO$	5	0,184	996,25	183,3		0,175	3,527
$NiOSO_3+0.HO$	2	0,216	970,00	209,5		0,180	3,643
2) *Schwefelsaure Salze mit* 1 *Aeq. Wasser.*							
$MgOSO_3+1.HO$	2	0,264	862,50	227,7		0,262	2,281
$ZnOSO_3+1.HO$	13	0,202	1120,00	226,2	226,0	0,202	3,215
$CuOSO_3+1.HO$	7	0,202	1108,75	224,0		0,204	3,125
$NiOSO_3+1.HO$	1	0,237	1082,50	256,6		0,209	

	Zahl der Beobachtungen.	Beobachtete spec. Wärme.	Aeq.-Gew.	Product.	Mittel der Producte.	Berechnete spec. Wärme.	Spec. Gewicht bei 16° C.
3) *Schwefelsaure Salze mit 2 Aeq. Wasser.*							
$ZnOSO_3 + 2.HO$	3	0,224	1232,50	276,1	267,5	0,217	
$CuOSO_3 + 2.HO$	2	0,212	1221,30	258,9		0,219	2,808
4) *Schwefelsaure Salze mit 3 Aeq. Wasser.*							
$FeOSO_3 + 3.HO$	2	0,247	1287,50	318,0		0,247	2,268
5) *Schwefelsaure Salze mit 5 Aeq. Wasser.*							
$MnOSO_3 + 5.HO$	6	0,338	1507,50	509,5	501,1	0,332	2,059
$CuOSO_3 + 5.HO$	9	0,316	1558,75	492,6		0,321	2,268
6) *Schwefelsaure Salze mit 7 Aeq. Wasser.*							
$MgOSO_3 + 7.HO$	6	0,407	1537,50	625,8	608,1	0,396	1,701
$ZnOSO_3 + 7.HO$	11	0,328	1795,00	588,8		0,339	1,901
$NiOSO_3 + 7.HO$	7	0,341	1757,50	599,3		0,346	1,877
$FeOSO_3 + 7.HO$	7	0,356	1737,50	618,6		0,350	1,985

Die einzelnen Versuche zeigen bei den meisten Salzen eine sehr genaue Uebereinstimmung, namentlich die, welche zur Ermittelung der specifischen Wärme des Terpentinöls, der wasserfreien Salze und der mit 1 Aeq. Wasser, bei denen eine directe Erhitzung im Dampfapparate möglich war, angestellt sind. Die Uebereinstimmung ist so befriedigend, dass die genannten Resultate als Beweis für die vorzügliche Brauchbarkeit der benutzten Methode angesehen werden konnte. Bei den Salzen mit mehr als 1 Aeq. Wasser findet eine etwas grössere Abweichung unter den Resultaten der einzelnen Versuche statt, aber bei Berücksichtigung der geringeren Zuverlässigkeit der hier angewandten umgekehrten Methode können sie dennoch als befriedigend bezeichnet werden.

Um die Frage zu entscheiden, ob das erwähnte Neumann'sche Gesetz sich auch für die untersuchten Salze bestätige und die Salze einer jeden der durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Classen ein gleiches Product aus specifischer Wärme und Aeq.-Gewicht geben, sind in der vierten Columne vorstehender Tabelle die Aeq.-Gewichte

und in der fünften die betreffenden Producte angeführt. Es zeigt sich eine vollkommene Bestätigung des Gesetzes bei allen Salzen mit Ausnahme von zweien, bei denen ein besonderer Grund die sonstige Zuverlässigkeit nicht erreichen liess. Es finden allerdings Abweichungen zwischen den einzelnen Werthen der Producte statt, namentlich bei den zusammengesetzteren Salzen mit mehr als 1 Aeq. Wasser haben sie anscheinend einen grösseren Werth, es sind aber die Abweichungen fast überall der gleiche Bruchtheil des Productmittels, und dieser Bruchtheil ist nicht grösser als bei den entsprechenden Producten der anderen genau untersuchten Salze.

Die sechste Columne der Tabelle enthält die Mittelwerthe der Producte und die siebente die mit Hülfe dieser Mittelwerthe rückwärts berechneten specifischen Wärmen der Salze, die nach der Bestätigung des Gesetzes die meisten Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Die achte Columne enthält die specifischen Gewichte der untersuchten Salze, deren Bestimmung ausgeführt ist, um ein Urtheil über die Beschaffenheit der Salze zu besitzen.

Wenn man die Producte der einzelnen Classen unter einander vergleicht, so lässt sich eine gewisse gesetzmässige Beziehung zwischen ihren Werthen nicht verkennen. Es zeigt sich, dass das Product, mit dem der wasserfreien Salze beginnend, mit dem Wassergehalte wächst und zwar in der Weise, dass einer Vermehrung desselben um ein Aeq. eine gleiche Zunahme des Productes entspricht.

Die Zunahme des Productes ist indess nicht ohne Weiteres für die ganze Reihe der untersuchten Salze dieselbe, sie hängt noch davon ab, ob die Salze sich in amorphem oder krystallisirtem Zustande befinden, und ist für die ersteren kleiner als für die letzteren. Für die im amorphen Zustande untersuchten Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. Wasser beträgt sie bez. 51, 47 und 48, im Mittel also 49 und für die krystallisirten Salze mit 5 und 7 Aeq. Wasser 65 und bez. 62, im Mittel also 64. Diese Verschiedenheit der Zunahme weist auf eine Verschiedenheit der physikalischen Beschaffenheit des Wassers in den amorphen und den kry-

stallisirten Salzen hin, und es dürften diese Resultate, an deren Richtigkeit bei der Zuverlässigkeit der vorliegenden Beobachtungen trotz ihrer vorläufigen Isolirtheit wohl kaum gezweifelt werden kann, aus dem Grunde nicht ohne Interesse sein, weil sie einen Weg andeuten, auf dem weitere ähnliche Beobachtungen möglicher Weise zu einer Kenntniss von der Natur des Wassers in Zuständen führen, die der directen Beobachtung unzugänglich sind.

Den Schluss der Arbeit bildet ein Vergleich der benutzten Neumann'schen Methode mit derjenigen, welche Regnault bei seinen berühmten Untersuchungen über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper angewandt hat, und eine Prüfung der von ihm erhaltenen Resultate auf ihre Zuverlässigkeit. Den nächsten Anlass hierzu hat der Umstand geliefert, dass zwischen den specifischen Wärmen einiger sowohl von Neumann als von Regnault untersuchter Körper sich eine bis lang unerklärte constante Abweichung gezeigt hat. Es wird nun nachgewiesen, dass der Grund dieser Abweichungen namentlich in der unvollkommenen Einrichtung des Regnault'schen Apparates und den dadurch bedingten nicht unbedeutenden Fehlerquellen, sowie in der Beobachtungsart und der angewandten Correctionsmethode liegen muss, da sowohl der Neumann'sche Apparat, als dessen Methode und die dadurch vorgeschriebene Beobachtungsweise von diesen Fehlern frei sind und andere ihr bisher nicht nachgewiesen sind. Denn eine Berücksichtigung der beanstandeten Fehler, so weit diess auf Grund der mitgetheilten Beobachtungsdata überhaupt möglich war, verändert die von Regnault beobachteten specifischen Wärmen um einen nicht unbedeutenden Theil ihres Werthes und bringt sie den von Neumann beobachteten Zahlen näher.

Ein weiteres Eingehen auf die Regnault'schen Untersuchungen, namentlich eine Prüfung der neueren Versuche über specifische Wärmen und der dabei benutzten Methode, führt zu der Ueberzeugung, dass ein grosser Theil der gefundenen Werthe noch mit einem anderen Fehler von nicht näher bestimmbarer aber jedenfalls nicht unbedeutender *Grösse behaftet sein* müsse. Dieser Fehler hat darin seinen

Grund, dass die untersuchten Körper in einzelnen grossen Stücken also in einer Form angewandt sind, die in dem ersten Theile der Arbeit bei der Entwickelung der Neumann'schen Methode als die unvortheilhafteste nachgewiesen ist, weil dadurch ein je nach der Grösse der Stücke grösserer oder kleinerer Theil der vom Körper in die Mischflüssigkeit eingeführten und für die Bestimmung seiner specifischen Wärme wesentlichen Wärmemenge die schliesslich beobachtete Maximumstemperatur zu lange constant erhält und sich dadurch der Beobachtung entzieht. Eine Folge dieses Fehlers, der bei einzelnen Substanzen durch eine a. a. O. ausführlich besprochene weitere nachtheilige Einrichtung der Versuche noch wesentlich vergrössert ist, ist dass die letzten Regnault'schen Bestimmungen specifischer Wärmen eine noch geringere Zuverlässigkeit als die ersteren besitzen müssen, da sie ausser der genannten Fehlerquelle auch noch die in sich schliessen, welche diesen nachgewiesen sind.

LIV.

Ueber den Aedelforsit und Sphenoklas.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

1.

Unter dem Namen Aedelforsit sind zwei Mineralien bekannt, welche beide zu Aedelfors in Schweden vorkommen und von Hisinger und Retzius analysirt wurden. Retzius selbst hat das von ihm untersuchte Mineral zu Hisinger's Mehlzeolith gestellt. Er giebt an, dass es mit Salpetersäure gelatinire und schreibt für die Mischung die mineralogische Formel $CS_3 + 3.AS_3 + 4$ Aq. Die Analyse gab:

Kieselerde	60,280
Thonerde	15,416
Kalkerde	8,180
Eisenoxyd	4,160
Talkerde u. Manganoxydul	0,420
Wasser	11,070
	99,526

(Schweigg. N. Jahrb. f. Chem. u. Phys. Bd. XXVII. 1819. p. 392.)

Das von Hisinger untersuchte Mineral habe ich meines Wissens zuerst nach dem Fundorte Aedelfors benannt und will es hier unter diesem Namen weiter besprechen. Hisinger hat es nach seiner Analyse wesentlich als $\dot{C}a\ddot{S}i$ bestimmt mit eingemengtem Silicat von Thonerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. Er fand nämlich:

Kieselerde	57,75
Kalkerde	30,16
Talkerde	4,75
Thonerde	3,75
Eisenoxyd	1,00
Manganoxyd	0,65
	98,06

(Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar, För AR 1838.)

Er rechnete damals die Sauerstoffmenge der Talkerde nicht zu der der Kalkerde, sondern zu der der Thonerde. Dass ich dasselbe Mineral vor mir hatte, beweist ausser der übereinstimmenden Beschreibung auch dessen von Hisinger angegebene Eigenschaft, beim Erwärmen mit grünlichgelbem Lichte stark zu phosphoresciren.

Dieses Mineral kommt in derben Massen vor, welche ausgezeichnet kleinsplitterigen Bruch zeigen. Unter der Lupe erkennt man krystallinische, sehr feinkörnige, mitunter auch ins verworren Fasrige übergehende Structur. Die Farbe ist gelblich-graulichweiss, es ist an den Kanten durchscheinend. Die Härte steht der des Orthoklas ziemlich nahe und das specifische Gewicht fand ich = 3,0 (Hisinger giebt es nur zu 2,584 an).

Vor dem Löthrohr schmelzen feine Splitter = 4, einzelne Blasen entwickelnd zu einem glänzenden grünlichen, halbdurchsichtigen Glase. Beim Erhitzen eines grösseren Stückes kann man schon am Tageslicht das Phosphoresciren bemerken. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Mineral nur sehr wenig angegriffen. Da es mit Calcit ver-

wachsen ist, so wurde das zur Analyse verwendete Pulver zuvor durch schwache Salzsäure von diesem gereinigt und mit Kalilauge aufgeschlossen. Die Trennung der Basen $\ddot{R}$ und $\dot{R}$ geschah durch Neutralisiren der sauren Auflösung mit doppelt-kohlensaurem Natron und wurde am Präcipitat, welches wieder in Salzsäure gelöst wurde, wiederholt, und dadurch noch etwas Kalk und eine merkliche Menge Talkerde abgeschieden.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	61,36	32,72	
Thonerde	7,00	3,27	
Kalkerde	20,00	5,71	
Talkerde	8,63	3,45	9,75
Eisenoxydul	2,70	0,59	
Spur v. Manganoxydul			
	99,69		

Obwohl der Eisengehalt sehr gering ist, so stellte ich doch einen Versuch an, dessen Oxydationszustand zu bestimmen. Ich erhitzte etwa 2,5 Grm. des Mineralpulvers mit dem fünffachen Gewicht feingeriebenen Boraxglases gemengt in einer kleinen gläsernen Retorte, deren Rohr in eine Flasche eingefügt war, in welcher Kohlensäure entwickelt wurde. Als die Retorte nach längerem Glühen durch Verstärkung der Gasflamme zu schmelzen begann, schlug ich den Hals ab und liess den Kolben in einem bedeckten Gefässe erkalten. Ich zerrieb dann den zum Theil nur zusammengesinterten Inhalt, ohne das etwa anhängende Glas zu entfernen, und kochte das Pulver in einem Glaskolben mit verdünnter Salzsäure, unter Hinzufügen einiger kleinen reinen Calcitkrystalle. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und ich bewerkstelligte dieses in einer Atmosphäre von Kohlensäure in der Art, dass ich in das Filtrum, welches gross genug war, die Flüssigkeit auf einmal zu fassen, einen kleinen Calcitkrystall warf und ebenso Calcit in das Cylinderglas brachte, welches das Filtrat aufnahm. Die saure Flüssigkeit entwickelte so im Trichter, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wurde, Kohlensäure, und das Filtrat befand sich auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure. *Natürlich* ist dieses einfache Verfahren nur anwendbar, wo

es sich nicht um die gesammte zu filtrirende Flüssigkeit, sondern nur um einen beliebigen Theil derselben handelt, denn ausserdem würde das Brausen und Spritzen im Trichter, ungeachtet der aufgelegten Glasplatte, doch einen Verlust herbeiführen. Nachdem das Filtrat erkaltet war, titrirte ich dasselbe durch eine Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd. Nach Beendigung der Oxydation kochte ich die rosenrothe Flüssigkeit in einem Kolben mit einem Ueberschuss von reinem Zink, stellte dann das ursprüngliche Volumen durch verdünnte Salzsäure wieder her und titrirte abermals. Der Verbrauch der Manganlösung war in beiden Versuchen so gleich, dass kein Zweifel blieb, das Eisen als Oxydul in Rechnung zu bringen.

Ich ziehe für dergleichen analytische Untersuchungen eine Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd*) der gewöhnlichen Chamäleonlösung vor, weil die Rosenfarbe, welche die Probeflüssigkeit nach Beendigung der Operation annimmt, sich längere Zeit ganz unverändert erhält, während sie von der Chamäleonlösung in wenigen Minuten sich bleicht und verschwindet. Wenn man ein Volumen concentrirter Salzsäure mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und einen Theil davon durch Zutropfen von Chamäleonlösung, einen anderen ebenso durch phosphorsaures Manganoxyd deutlich roth färbt, so kann man sich leicht von dem Unterschiede in der Haltbarkeit der Farbe überzeugen; dass man aber bei der constanten Farbe sicherer ist, dass die verlangte Oxydation gehörig geschehen, als bei der wieder verschwindenden, ist für sich klar. Nur bei stärkerer Verdünnung ist auch die Farbe der Chamäleonlösung länger haltbar.

Die Sauerstoffmengen der angeführten Analyse des Aedelforsit zeigen das Verhältniss $\ddot{S}i : \ddot{R} : \dot{R} = 30 : 3 : 9$, oder 10 : 1 : 3.

---

*) Vergl. meine Abhandlung hierüber in Gelehrten Anzeigen der k. bayr. Acad. der Wissensch. 1859. No. 47 u. 42. Dies. Journ. LXXVI, 415.

Die Formel ist daher:

$$\ddot{R}\ddot{S}i + 9.\dot{R}\ddot{S}i, \text{ oder } \ddot{A}l\ddot{S}i + 9\left\{\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}\ddot{S}i.$$

2.

Das Mineral, welches ich *Sphenoklas* nenne, von den keilförmigen Bruchstücken, welche beim Zerschlagen häufig erhalten werden (σφήν, der Keil, und κλάω zerbrechen), findet sich zu Gjellebäck in Norwegen. Ich erhielt es von Dr. Krantz in Bonn mit der Bezeichnung *Kalktrisilicat*. Ein solches Silicat von dem genannten Fundorte wird von Hisinger angegeben (Jahresbericht von Berzelius IV. 1825. p. 154). Ich muss bezweifeln, dass das von mir untersuchte Mineral dasselbe sei, welches Hisinger analysirt hat, denn seine Mischung ist von einem Kalktrisilicat weit entfernt und kommt mit keinem der bekannten Silicate überein.

Das Mineral bildet parallele dünnere und dickere Lagen in einem bläulichen körnigen Calcit. Die Farbe ist blassgraulichgelb, es zeigt splittrigen Bruch und beim Kerzenlicht einen Schimmer, welcher auf krystallinisch-blättrige Structur hinweist, es ist an den Kanten durchscheinend und nahe von der Härte des Orthoklas.

Das specifische Gewicht einer von Calcit und etwas eingemengtem Pyrit durch Salpetersäure gereinigten Probe (in Pulverform) ergab sich = 3,2.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht = 3 und vollkommen ruhig zu einem dichten, glänzenden, grünlichen Glase, im Kolben giebt es kein oder nur eine Spur von Wasser. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es wenig angegriffen, nach dem Schmelzen aber wird es von Salzsäure zersetzt und scheidet die Kieselerde in gallertartigen Klumpen ab. Es wurden 2,5 Grm. des gereinigten Pulvers mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, nach Abscheidung der Kieselerde, die Thonerde mit dem Eisenoxyd durch Neutralisiren der salzsauren Lösung mit doppelt-kohlensaurem Natron gefällt, das Filtrat eingeengt und mit einer Lösung von chlorsaurem Kali in heisser concentrirter Salzsäure versetzt und unmittelbar durch Aetzammoniak

das Manganoxyd präcipitirt, weiter der Kalk durch kleesaures Ammoniak und die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Das Mittel zweier nahe übereinstimmender Analysen war:

		Sauerstoff.		
Kieselerde	46,08	24,57		4
Thonerde	13,04	6,10		1
Kalkerde	26,50	7,57		
Talkerde	6,25	2,50	11,81	2
Eisenoxyd	4,77	1,06		
Manganoxydul	3,23	0,68		
	99,87			

Das Sauerstoffverhältniss von $\ddot{Si}$, $\ddot{\dot{R}}$ und $\dot{R}$ ist offenbar 4 : 1 : 2, wonach sich die Formeln $\ddot{\dot{R}}\ddot{Si} + 3.\dot{R}_2\ddot{Si}$, oder auch $\ddot{\dot{R}}\ddot{Si}_2 + 2.\dot{R}_3\ddot{Si}$ bilden lassen.

Dass das Mangan als Oxydul enthalten, zeigte sich deutlich bei der Behandlung einer Probe mit Phosphorsäure. Die zur Syrupdicke eingekochte Masse war wenig bräunlich gefärbt, auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure kam sogleich die rosenrothe und violette Farbe des phosphorsauren Manganoxyds zum Vorschein. Eine Probe mit Boraxglas in einer Retorte aufgeschlossen und wie bei der vorigen Analyse des Aedelforsit behandelt, zeigte, dass das Eisen als Oxydul in dem Mineral enthalten sei.

Obige Formeln haben gegen die gewöhnlichen der Silicate etwas Auffallendes und Exceptionelles, es ist dieses aber bei allem Neuen und zum ersten Mal Beobachteten der Fall und lassen sich ungezwungen nicht wohl andere Ausdrücke für die Mischung geben, man müsste denn, wie aber auch nicht annehmbarer, ein Aluminat in Rechnung bringen. Der bläuliche Calcit, welcher den Sphenoklas begleitet, phosphorescirt beim Erhitzen mit einem auffallenden röthlichgelben Lichte. Es ist ein sehr reiner kohlensaurer Kalk, ohne Talkerde, Thonerde, Fluorcalcium und dergleichen. Der von diesem Calcit gereinigte Sphenoklas phosphorescirt beim Erwärmen nur mit schwach gelblichem Schein. Ich prüfte bei dieser Gelegenheit mehrere Calcite und *Dolomite auf Phosphorescenz* und fand, dass auch der

bläuliche Calcit von Cziklowa im Banat, welcher den bekannten Kalkgranat begleitet, ähnlich dem oben erwähnten, stark phosphorescirt. Da Grotthuss gefunden, dass vom Chlorophan, wenn er in Salzsäure gelöst wird, das Präcipitat mit Aetzammoniak ebenfalls phosphorescire, so untersuchte ich, ob es sich mit den genannten Calciten auch so verhalte. Ich löste sie in Salzsäure und fällte mit kohlensaurem Ammoniak. Das Präcipitat zeigte aber keine Spur von Phosphorescenz. Die Eigenschaft des Phosphorescirens ist also nicht unbedingt von der Art der Substanz abhängig, auch nicht von der Krystallisation, denn das Präcipitat des kohlensauren Kalkes besteht auch aus Krystallen, von denen freilich nicht immer zu sagen ist, ob sie hexagonal, oder von der Aragonitform sind. Die Aggregation solcher Krystallindividuen und die gegenseitige Spannung, welche an ihnen durch das Erwärmen des Aggregats entsteht, kann die Molekularschwingung, welche Phosphorescenz bedingt, auch nicht hervorbringen, denn fein geriebenes Pulver des norwegischen Calcits phosphorescirt fast so lebhaft, wie ein grösseres Stück, nur ist die Farbe des Lichtes mehr roth. Diese Calcite verlieren durch Erhitzen ihre bläuliche Farbe, ich hatte aber nicht Material genug, um zu untersuchen, woher diese Farbe ihren Ursprung habe.

Mit schönem rosenfarbenen Lichte phosphorescirt durch Erwärmen auch der feinkörnige Dolomit vom St. Gotthard, in welchem die grünen Tremolitkrystalle vorkommen, der bräunliche Dolomit aus dem Zillerthale zeigt aber keine Phosphorescenz, ebensowenig der Magnesit von Hall und aus Mähren.

LV.
Zur Kenntniss der Kobaltsäure.

Von

Dr. **Clemens Winkler.**

Wenn ich meinem ersten Artikel über Kobaltsäure*) bereits jetzt einen zweiten nachfolgen lasse, so geschieht diess theils, um neue Beobachtungen mitzutheilen, theils aber auch, um manche frühere Angabe, welche sich im Laufe fernerer Untersuchungen als unrichtig herausstellte, zu corrigiren. Es scheint mir diess um so nöthiger, als sich mir beim fortgesetzten Arbeiten über Kobaltsäure Erscheinungen gezeigt haben, deren völlige Aufklärung wahrscheinlich längere Zeit beanspruchen wird, und für welche die Mitwirkung erfahrener Chemiker nur förderlich sein kann.

Meine heutigen Mittheilungen werden sich auf Untersuchungen über *Zusammensetzung* und *Bildung* der Kobaltsäure beziehen.

I. Zusammensetzung der Kobaltsäure.

Die in meinem ersten Berichte über Kobaltsäure mitgetheilten Analysen hatten auf die Formel CoO_5 geführt. Die Untersuchung war durch Zersetzung des kobaltsauren Kalis mittelst SO_2 erfolgt und die Formel durch Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure und des vorhandenen Kobalts gefunden worden. Die Resultate von drei Analysen zeigten so viel Uebereinstimmung, dass an ihrer Richtigkeit kaum gezweifelt werden konnte; später jedoch hat sich ergeben, dass dieselben mit einem bedeutenden Fehler behaftet waren. Das schwefligsaure Gas, welches damals zur Zersetzung der Kobaltsäure gedient hatte, war vor dem Einführen in die blaue Lösung durch drei Waschflaschen gegangen, woselbst die mechanisch mit fortgerissene Schwefelsäure zurückgehalten werden sollte. Leider hatte ich damals versäumt, den Inhalt der letzten dieser Waschflaschen zu prüfen und fand bei Wiederholung der Operation, dass

*) *Dies. Journ. XCI, 213.*

eine grössere Anzahl Waschgefässe nöthig sind, die schweflige Säure gänzlich von Schwefelsäure zu befreien. So war denn ein Theil der bei der Analyse gefundenen Schwefelsäure mechanisch übergerissen gewesen und als Zufall muss es betrachtet werden, dass trotzdem bei drei Analysen übereinstimmende Resultate erhalten worden sind.

Um nun eine völlig zuverlässige Analyse der Kobaltsäure zu erhalten, schlug ich zwar den früheren Weg als den empfehlenswerthesten wiederum ein, liess jedoch die schweflige Säure sechs geräumige Waschflaschen passiren, bevor sie in Berührung mit dem kobaltsauren Kali kam, und hielt den Gang der Gasentwickelung so gemässigt als möglich. Nach erfolgter Zersetzung wurde der Inhalt der letzten Waschgefässe untersucht; in Nr. 3 fand sich viel Schwefelsäure, in Nr. 4 wenig und Nr. 5 und 6 waren völlig frei davon. Eine mechanische Verunreinigung der Analyse durch Schwefelsäure konnte sonach nicht stattgefunden haben.

Bei zwei in dieser Weise ausgefürten Untersuchungen wurde nun erhalten:

I. 120 C.C. blaue Lösung gaben = 0,927 Grm. BaO, SO_3
0,927 Grm. BaO, SO_3 = 0,31848 Grm. SO_3
= 0,25487 „ SO_2
Diff. = 0,06361 Grm. O.
0,1287 Grm. Co = 0,1636 CoO = 0,03490 „ „
Summa = 0,09851 Grm. O.

Gefunden:

0,1287 Grm.	Co	oder 56,646 p.C.	Co
0,0985 „	O	43,354 „	O
0,2272		100,000	

II. 120 C.C. blaue Lösung gaben = 0,978 Grm. BaO, SO_3
0,978 Grm. BaO, SO_3 = 0,33600 Grm. SO_3
= 0,26890 „ SO_2
Diff. = 0,06710 Grm. O.
0,1311 Grm. Co = 0,1666 Grm. CoO = 0,03550 „ „
Summa = 0,10260 Grm. O.

Gefunden:

0,1311 Grm.	Co	56,076 p.C.	Co
0,1026 „	O	43,924 „	O
0,2337		100,000	

Diese Zusammensetzung entspricht sehr annähernd der Formel CoO_3:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Co	= 29,5	55,140	56,646	56,076
3O	= 24,0	44,860	43,354	43,924
	53,5	100,000	100,000	100,000

Diese beiden Analysen, welche ich für sehr zuverlässig halte, bestätigen also die naheliegende Vermuthung, dass die Kobaltsäure sich in ihrer Zusammensetzung den Säuren des Chroms, Mangans und Eisens anreihe, und es kommen somit die früher mitgetheilten Untersuchungen, welche fälschlich auf die Formel CoO_5 führten, zur Ungültigkeit.

II. Bildung der Kobaltsäure.

Die Bildungsweise der Kobaltsäure ist bis jetzt ein Räthsel für mich geblieben, und die mannigfachen Versuche, welche ich anstellte, um über dieselbe ins Klare zu kommen, haben zu keinem entscheidenden Erfolge geführt.

Beim Kochen von metallischem Kobalt mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat sind nur drei Körper gegenwärtig, welche im Stande wären, Sauerstoff an das Kobalt abzutreten und so die Bildung von Kobaltsäure zu veranlassen. Diese drei Körper sind:

atmosphärische Luft,
Wasser,
Aetzkali.

Dass das Kobalt bei seiner Ueberführung in Kobaltsäure den nöthigen Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft entnehme, erschien mir anfangs als am wahrscheinlichsten, und ich sprach diese Vermuthung bereits in meiner ersten Notiz über Kobaltsäure aus. Darüber angestellte Versuche bewiesen mir jedoch, dass dem nicht so sei, und dass die Kobaltsäure sich auch in der Atmosphäre anderer Gasarten bilde.

In einen mit Wasserstoffgas gefüllten Kolben brachte ich pulverförmiges Kobalt und trocknes Aetzkali unter unausgesetztem Einleiten von Wasserstoff, verschloss hierauf den Kolben durch einen doppelt durchbohrten Kork, dessen *eine Oeffnung das Gaszuleitungsrohr*, die andere aber eine

in Wasser tauchende Schenkelröhre enthielt und liess sodann mittelst geeigneter Vorrichtung gut ausgekochtes und in Wasserstoff erkaltetes Wasser durch den Gasstrom selbst in den Kolben drücken. Indem dieses mit dem Kali in Berührung kam, trat Erwärmung, gleichzeitig aber auch schon Blaufärbung der Flüssigkeit ein und beim nachfolgenden Kochen bildete sich eine tiefblaue Lösung von kobaltsaurem Kali. Derselbe Versuch wurde, um ganz sicher zu sein, ein sauerstoffreies Wasserstoffgas angewendet zu haben, mit einem Gase vorgenommen, welches vor dem Eintreten in den Kolben eine glühende Röhre passirt hatte; doch auch hierbei wurde Kobaltsäure erhalten.

Es dürfte somit als nachgewiesen zu betrachten sein, dass die atmosphärische Luft ohne Mitwirkung bei Bildung der Kobaltsäure ist.

Als zweite Sauerstoffquelle wurde das *Wasser* genannt.

Kobalt ist ein wasserzersetzendes Metall, und die Möglichkeit war vorhanden, dass es sich unter Wasserstoffentwickelung in Kali lösen könne. In diesem Falle aber könnte nur Kobaltoxydul-Kali und nicht kobaltsaures Kali entstehen, indem die gleichzeitige Bildung von Wasserstoff und einer leichtreducirbaren Metallsäure als eine chemische Unmöglichkeit angesehen werden muss.

Um jedoch den sicheren Nachweis hiervon zu liefern, wurde ein Glaskolben, dessen Boden mit pulverförmigem Kobalt bedeckt war, bis zum Rande mit concentrirter Kalilösung gefüllt, ein ebenfalls gefülltes Gasleitungsrohr aufgesetzt und sodann zum Kochen erhitzt. Die Menge kobaltsauren Kalis, welche sich hierbei erzeugte, würde, früheren Versuchen gemäss, bei Behandeln mit Chlor 5 bis 6 Liter Sauerstoffgas gegeben haben; angenommen nun, dieser Sauerstoff wäre aus der Zersetzung des Wassers hervorgegangen, so hätte beim Kochen des Kobalts mit Kalilösung das doppelte Volumen, also 10—12 Liter Wasserstoff entwickelt werden müssen. Der Versuch wies jedoch nicht die geringste Gasentwickelung nach.

So kann es denn kein anderer Körper sein als das *Kalihydrat*, der die Quelle desjenigen Sauerstoffs bildet, welchen das Kobalt bei seiner Umwandlung in Kobaltsäure

aufnimmt. Und doch hat es mir bis jetzt nicht gelingen wollen, diese Vermuthung durch entscheidende Versuche zu bestätigen. Das Kali als reines KO,HO kann unmöglich sauerstoffabgebend wirken; es muss irgend eine andere Verbindung enthalten, die im Stande ist, die auffallende Oxydationswirkung auszuüben. Man könnte hierbei an Kaliumsuperoxyd denken, aber bekanntermaassen zersetzt sich dieses sofort mit Wasser in Kali und freien Sauerstoff und kann wohl schon desshalb im *hydratischen* Kali gar nicht vorkommen.

Angenommen jedoch, jene Angaben über die Zersetzbarkeit des Kaliumsuperoxyds wären unrichtig und es fände sich solches wirklich im Aetzkali vor, so könnte der Nachweis desselben nicht schwierig sein. Beim Behandeln des Aetzkalis mit schwefliger Säure müsste dann ebensogut Schwefelsäure gebildet werden, wie es beim kobaltsauren Kali der Fall ist. Diess geschieht jedoch nicht, wie folgender Versuch zeigte:

24 Grm. reines Kalihydrat wurden in kaltem Wasser gelöst, mit schwefliger Säure nahezu gesättigt, die Flüssigkeit hierauf mit überschüssiger Salzsäure bis zur völligen Austreibung der schwefligen Säure gekocht und mit Chlorbaryum versetzt. Es trat nicht die geringste Trübung ein und erst nach zwölfstündigem Stehen zeigte sich am Boden des Gefässes ein hauchartiger Ueberzug von schwefelsaurem Baryt.

In gleicher Weise wurden 24 Grm. Kalihydrat behandelt, nachdem sie vorher mit metallischem Kobalt bis zur dunklen Blaufärbung gekocht worden waren. Beim Versetzen mit Chlorbaryum erhielt man einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher nach dem Glühen 2,133 Grm. wog und demnach 0,1463 Grm. aufgenommenem Sauerstoff entsprach, ungerechnet denjenigen, welchen das metallische Kobalt zu der Oxydulbildung verbraucht hatte.

Als Kalilösung mit Chlorgas behandelt wurde, trat nicht die geringste Sauerstoffentwickelung ein; kochte man aber das Kali vorher *mit* schwammigem Kobalt und leitete *in die gebildete blaue* Flüssigkeit Chlor, so zeigte sich das

bekannte heftige Aufschäumen, die Folge lebhafter Sauerstoffentbindung.

Hieraus dürfte man wohl mit Bestimmtheit folgern können, dass die oxydirende Wirkung des Kalihydrats auf metallisches Kobalt nicht in einem Gehalte von Kaliumsuperoxyd begründet ist.

Dennoch ist das Oxydationsvermögen des Aetzkalis nicht zu leugnen. Neutralisirt man eine Kalilösung mit verdünnter Schwefelsäure, so bläut die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister aufs Tiefste, entfärbt übermangansaures Kali und bleicht Indiglösung. Versetzt man Jodkaliumkleister mit verdünnter Schwefelsäure und fügt sodann einen einzigen Tropfen Kalilösung zu, so tritt augenblicklich dunkelste Blaufärbung ein.

Dass diese Erscheinungen ihren Grund nicht in der Gegenwart von Kaliumsuperoxyd resp. Wasserstoffsuperoxyd haben, dürfte daraus zu schliessen sein, dass das mit Schwefelsäure schwach übersättigte Aetzkali mit wenig Chromsäure versetzt und mit Aether geschüttelt, keine Ueberchromsäure giebt, eine Reaction, welche Schönbein als besonders charakteristisch für Wasserstoffsuperoxyd anführt.

Herr Prof. Erdmann hatte indess die Güte, mich auf einen anderen Ausspruch Schönbein's aufmerksam zu machen, demzufolge alles Aetzkali salpetrige Säure enthält*). Es ist unzweifelhaft, dass dieser Gehalt an Kalinitrit die genannten Reactionen zum Theil hervorruft; jedoch er allein kann nicht die Ursache derselben sein, wie mir folgende Versuche zu beweisen scheinen:

1) Aetzkali wurde im Platintiegel im *Wasserstoffstrom* längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt und im Gasstrom erkalten gelassen. Das so behandelte Kali bläute nach dem Neutralisiren noch immer Jodkaliumkleister, wenn auch scheinbar schwächer als vorher. Mit metallischem Kobalt gekocht lieferte es eine dunkelblaue Lösung, welche sich jedoch bald nach dem Erkalten wieder *entfärbte*.

2) Aetzkali mit pulverförmigem *Kupfer* geschmolzen gab dieselben Erscheinungen.

*) Dies. Journ. LXXXVI, 146.

3) Aetzkali mit pulverförmigem *Kobalt* geschmolzen und in Wasser gelöst, gab eine *schwach blaue* sich *sehr schnell zersetzende* Lösung, welche die angeführten Oxydationserscheinungen deutlich zeigte; goss man die zersetzte Flüssigkeit vom Rückstande ab und kochte sie mit frischem Kobaltschwamm, so trat auf's Neue Kobaltsäurebildung ein und die blaue Lösung zeigte grössere Beständigkeit als vorher.

4) Aetzkali mit *Kalium* geschmolzen und in Wasser gelöst, gab mit Kobaltschwamm die blaue Lösung und machte nach dem Neutralisiren aus Jodkalium Jod frei.

5) Aetzkali, dargestellt durch Verbrennen von *Kalium* auf Wasser verhielt sich ebenso.

6) Kalilauge, längere Zeit mit *Zink* oder *Aluminium* in Berührung gelassen, zeigte gleiche Oxydationswirkungen.

Durch diese Behandlungsweisen, oder wenigstens durch einige derselben musste man ein Aetzkali erhalten, welches frei von Kalinitrit war und dennoch war sein Oxydationsvermögen nahezu dasselbe geblieben. Und so hat es mir denn bis jetzt in keinem Falle gelingen wollen, ein Aetzkali darzustellen, welches Jodkaliumstärke nicht gebläut und beim Kochen mit metallischem Kobalt keine Kobaltsäure gebildet hätte.

Ohne alle Einwirkung auf die Entstehung der Kobaltsäure scheint indess die salpetrige Säure doch nicht zu sein.

In zwei Gefässe wurden gleiche Mengen schwammiges Kobalt, in Wasserstoff umgeschmolzenes Aetzkali und Wasser gebracht. Dem Inhalte des einen der beiden Gefässe wurde etwas salpetrigsaures Kali zugefügt und sodann beide Portionen gleichlange gekocht. Die Intensität der blauen Farbe war bei den erhaltenen Flüssigkeiten dieselbe; auffallend jedoch erschien es, dass erstere Lösung sich bereits nach 10 Minuten entfärbte und trübte, während die mit salpetrigsaurem Kali beschickte Flüssigeit noch nach zwei Tagen völlig unverändert erschien. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs zeigte sich stets dieselbe Erscheinung.

Vielleicht giebt dieses Verhalten den Schlüssel zur Erklärung der Kobaltsäurebildung; dennoch bleibt es unbegreiflich, warum Aetzkali mit schwefliger Säure keine, kobaltsaures Kali dagegen bedeutende Mengen Schwefelsäure liefert. Wäre Kalinitrit die Veranlassung zur Kobaltsäurebildung, so müssten jene Lösungen gleiches Verhalten zur schwefligen Säure zeigen.

Die Untersuchungen, welche ich, soviel es meine Zeit erlaubt, fernerhin über diesen interessanten Gegenstand anstellen werde, sollen, wie ich denke, Licht über diese seltsamen Beobachtungen geben; zur Zeit hielt ich es für meine Pflicht, die gemachten Erfahrungen der Oeffentlichkeit zu übergeben, und ich hoffe dabei, im Interesse einer Sache, bei deren Verfolgung Selbsttäuschungen nur allzumöglich sind, auf die Mitwirkung erfahrener Wissenschaftsmänner.

Für diesmal sei es mir nur noch verstattet, einige Eigenschaften der Kobaltsäure mitzutheilen.

Fast alle Kobaltverbindungen geben beim Kochen mit kaustischem Kali die blaue Lösung des kobaltsauren Kalis mehr oder weniger intensiv. Es ist daher nicht unbedingtes Erforderniss, metallischen Kobaltschwamm als Material zur Kobaltsäuredarstellung zu benutzen, doch wird dieser in allen Fällen vorzuziehen sein, weil er, meinen Erfahrungen zufolge, die dunkelste und concentrirteste Lösung giebt.

Zerlegt man kobaltsaures Kali durch den Strom eines oder mehrerer Bunsen'scher Elemente, so zeigt sich am + Pol eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, während sich am — Pol metallisches Kobalt abscheidet. Benutzt man als Kathode einen Kupferdraht, oder eine Kupferplatte, so überziehen sich diese mit einer festhaftenden, politurfähigen Schicht von metallischem Kobalt. Das kobaltsaure Kali würde demnach als Verkobaltungsflüssigkeit verwendet werden können.

Beim Ueberschichten von kobaltsaurem Kali mit Aether entsteht sofort an der Berührungsstelle eine braune Zone und beim Umschütteln färbt sich die untere der beiden gebildeten Schichten dunkelbraun von ausgeschiedenem Ko-

baltoxydhydrat. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man Aether recht wohl als Erkennungsmittel der Kobaltsäure benutzen könnte.

Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel den 5. Apr. 1864.

LVI.

Ueber die Gewinnung des Cadmiums zu Engis in Belgien.

(Aus einem Schreiben des Dr. Stadler in Engis an Erdmann.)

Rohmaterial. Die hier verarbeiteten Erze enthalten etwas Cadmium, doch sind dessen Mengen höchst unbedeutend. Leider existiren bis jetzt wenige Analysen, und ich kann hier nur die Resultate zweier von Herrn Flathe gemachten anführen, habe aber die Absicht, später selbst deren verschiedene mit unsern Erzen vorzunehmen.

Flathe fand in roher Blende (*mine du Dos*) 0,21 p.C. Cadm.
" " " " " (*mine de la Mollière*) 0,13 p.C.

Durch die Röstung wird dieser Cadmiumgehalt noch ganz bedeutend herabgedrückt, so dass die Erze, wenn sie zur Reductien in die Zinköfen kommen, nur noch einige Hundertel, oft nur Tausendel enthalten (im Mittel 0,02 bis 0,03 p.C.)

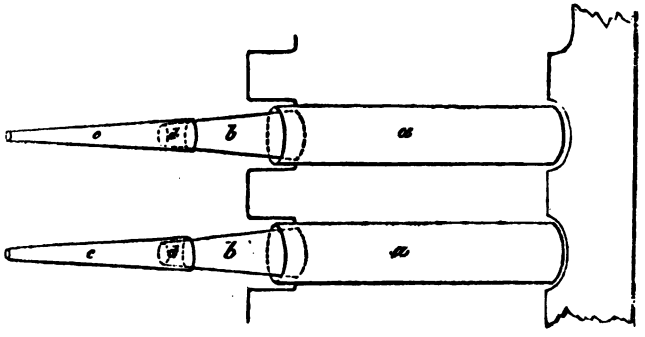
Unmittelbar nach der Beschickung der Reductionsröhren a mit dem üblichen Gemisch aus Erz und Steinkohlenklein werden an die zur Aufsammlung des Zinks dienenden Thonröhren b konische Röhren aus Eisenblech, c, angesetzt, in denen sich das zuerst zur Verflüchtigung kommende und an der Luft wieder verbrennende Cadmium als braunes Gemenge von Cadmiumoxyd und kohlensaurem CdO niederschlägt (*poussières des allonges*), verunreinigt durch mehr oder weniger Zinkoxyd.

Die, *allonges* genannten Ansatzröhren, bleiben so lange,

als die aus den Reductionsröhren schlagende Flamme noch bräunlich brennt, und es ist von Wesenheit, sie ja nicht allzulange (bis die blauweise blendende Zinkflamme erscheint) anzusetzen, weil sonst der Cadmiumstaub zu sehr mit Zinkoxyd und metallischem Zink vermischt würde, was der späteren Verarbeitung, wie ich zeigen werde, grossen Eintrag thut.

Ausser diesem Material sammelt man auch noch das vor der Oeffnung d der Thonröhren (*tubes*) b liegende Gemenge von Kohle, Thon, Zinkoxyd, Zink und Cadmiumoxyd etc. (*poussières des tubes*), und mischt es mit den *pouss. des allonges*; das Gemenge beider bildet die als Rohmaterial zur Cadmiumfabrication benutzten *poussières cadmiféres.*

Die *pouss. des allonges* enthalten 20—30 p.C. Cadmium (bis jetzt gefundenes Minimum 20,73 p.C. (Künzel), Maximum 28,29 p.C. (Stadler); im Mittel 25 p.C.; der Gehalt der *crasses des tubes* schwankt zwischen 0 und 0,5 p.C. [0,00 p.C. 0,37 p.C. 0,62 p.C.], im Mittel 0,20 p.C. Das Gemenge beider *pouss. cadmiféres* wie es ins Magazin geliefert wird, hatte in der letzten Zeit, nach dem Mittel von 31 Analysen, die ich gemacht habe, einen Gehalt von 1,70 p.C. (Maximum 2,87 p.C., Minimum 1,07) der am häufigsten vorkommende Gehalt ist 1,50—1,60 p.C.

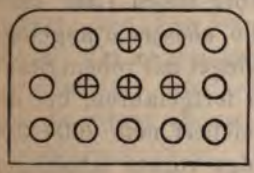


Ausserdem enthalten diese *pouss. cadmifères* noch cc. 40 p.C. Zink

Beispiele	49,14 p.C. Zn	45,10 p.C. Zn
	1,50 „ Cd	1,00 „ Cd
	Flathe.	
	36,16 p.C. Zn	42,36 p.C. Zn
	1,25 „ Cd	1,25 „ Cd
	Künzel.	

100 Theile Erz geben durchschnittlich $\frac{3}{10}$ Theile Cadmiumstaub.

Anreicherung des Rohmaterials. Hat sich im Magazin eine Menge von 15—20000 Kilogrm. dieses Materials angehäuft, so wird eine Campagne begonnen. — Der hierzu nöthige Ofen hat völlig dieselbe Construction wie ein Lütticher Zinkofen, nur ist er viel kleiner und enthält 15 Röhren (von derselben Grösse wie die Zinkröhren) in drei Reihen.



Die Röhren sind von Gusseisen, ebenso die zur Auffangung des metallischen Cadmiums dienenden Vorlagen (*tubes*) während die *tubes* der andern Röhren, in denen der Staub angereichert wird, nur aus Thon gefertigt sind.

Ehemals waren thönerne Röhren in Gebrauch, deren Anwendung man aufgegeben hat, weil der allzuflüchtige Cadmiumdampf durch die Wandungen drang und dadurch grosse Verluste stattfanden.

Ist der Ofen angeheizt, so mengt man den Staub mit etwas Steinkohlenklein, chargirt ihn in die 11 *nicht* mit + bezeichneten Röhren und setzt *tubes* und *allonges* an, in denen der angereicherte Staub aufgefangen wird. Nach 12 Stunden entleert man die Röhren*) und füllt sie mit einer neuen Ladung, die abermals 12 St. bleibt u. s. f.

---

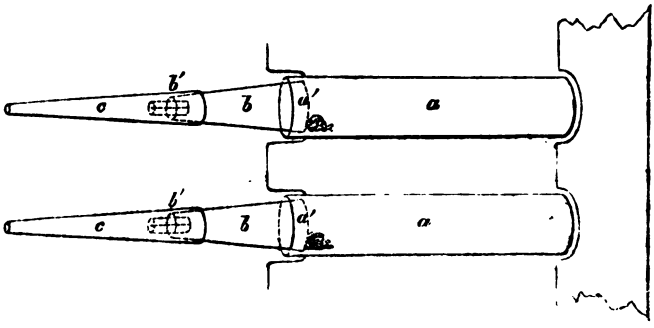
*) Der ausgebrauchte Staub (*crasses zincifères*) enthält immer noch etwas Cadmium, durchschnittlich 0,4 p.C. (Beisp.: 0,35; 0,35; 0,40) und 40—50 p.C. Zink [Künzel z. B. 53,30; 51,51; 44,70 p.C.] Er wird als Zinkerz an die Zinköfen abgegeben und bei seiner Verhüttung daselbst wieder, wie aus den Erzen, eine gewisse Menge Cadmiumstaub gewonnen. [100 Kilogrm. Rohmaterial geben cc. 85,91

Der angereicherte Staub (*poussières enrichies*) enthält im Mittel 6 p.C. Cadmium, und 100 Kilogrm. Rohmaterial geben 13 Kilogrm. reiches. Der Gehalt kann auch hier bedeutend schwanken (hauptsächlich in Folge der Temperatur des Ofens); so fand ich z. B.

17,19 p.C. Cadmium
7,39 „ „
4,66 „ „
3,94 „ „

Die vorhergehenden Tags und Nachts gewonnenen *pouss. enrichies* werden nun in die 4 mit + bezeichneten Röhren a geladen, unter Zusatz von etwas Kohlenklein, und an deren Mündung a' auch etwas Kohle gelegt; dann legt man die Vorlagen b an und verschliesst deren Oeffnung b' mit einem in der Mitte durchbohrten Holzpfropf, welcher das Austreten grösserer Mengen Cadmiumdampfes verhindert, den Verbrennungs- etc. Gasen aber freien Lauf lässt. Ueberdiess werden dann auch noch die *allonges* c angelegt.

Gleichzeitig werden die übrigen Tiegel mit rohem Staub zum Anreichern gefüllt und so täglich fortgefahren, bis die Vorräthe erschöpft sind. — Täglich reichert man 200—300 Kilogrm. Staub an und reducirt die Tags vorher erhaltenen 26—39 Kilogrm. angereicherten Oxydes.



Bei dieser ganzen Arbeit muss die Temperatur des Ofens (und das ist eine Hauptsache) nur so hoch gehalten werden, als zur Reduction und Verflüchtigung des Cad-

Kilogrm. *crasses zincifères* (Maximum 110 Kilogrm., Minimum 61½ Kilogrm.)

miums nothwendig ist (schwache Rothgluth); steigert man die Hitze zu sehr, so wird auch Zink in Massen reducirt und verursacht folgende Unannehmlichkeiten:

Das gewonnene Cadmium ist stark zinkhaltig (wie z. B. das zuletzt gegossene stets, weil man zuletzt, um alles Cadmium auszuziehen, gezwungen ist, die Temperatur etwas hoch zu treiben);

Die eisernen Retorten werden äusserst heftig von Zink angegriffen und in kurzer Zeit durchlöchert (darüber unten näheres.)

Je grösser daher, wie oben angedeutet, der Zinkgehalt des Rohmaterials, desto gefährlicher eine zu hohe Temperatur. — Hat die Destillation begonnen, so wird alle Stunden das reducirte Cadmium aus den *tubes* gezogen und in eiserne Formen gegossen. Ehemals zog man das Metall erst nach Verlauf mehrerer Stunden, was ich jedoch, wie gesagt, geändert habe, aus folgenden Gründen. Erstens reagirt das in geschmolzenem Zustande längere Zeit in den gusseisernen *tubes* oder Vorlagen verweilende Cadmium auf dieselben, ebenso wie das Zink, d. h. es löst Eisen auf, verliert dadurch an Güte, und wie es *scheint* vorzüglich an Biegsamkeit. Je länger zweitens das Metall in den Vorlagen bleibt, desto eher hat etwa reducirtes Zink Gelegenheit, dasselbe zu verunreinigen, was beim jetzigen Verfahren für die ersten Portionen Cadmium gänzlich vermieden wird.

Das Product wird in 3 Klassen gesondert:

1. Qual., reines Cadmium von annähernd richtigem spec. Gew., leicht biegsam und dabei wie Zinn schreiend, auf frischen Bruchflächen eine Art Fettglanz zeigend.
2. Qual., (zu 75 p.C. reines Cadmium im Mittel) schwer biegsam, doch ohne zu brechen.
3. Qual., (zu 40 p.C. reines Cadmium im Mittel) lässt sich nicht ohne zu brechen, biegen, äusserst krystallinisch.

Aus 13 Kilogr. angereicherten Staubes (= 100 Kilogr. Rohmaterial) zieht man durchschnittlich:

0,345	Kilogrm.	Cadmium	1. Qual.
0,121	„	„	2. „
0,189	„	„	3. „

Der Rückstand der 4 Röhren beträgt im Mittel 8,34 Kilogrm. und enthält noch 0,30 p.C. Cadmium (0,26 p.C., 0,24 p.C., 0,40 p.C.); er findet keine weitere Verwendung.

(NB. Die im vorhergehenden und folgenden angeführten Zahlen sind nach der letzten 3monatlichen Campagne und unter Zugrundelegung von gegen 150 Analysen*) berechnet.)

---

*) Die cadmiumhaltigen Rohstoffe und dergl. analysire ich auf folgende Art:

Je nach dem wahrscheinlichen Reichthum des Stoffes werden 2—5 Grm. mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure behandelt, die Lösung sammt dem Ungelösten zur Trockne verdampft und stark erhitzt. Dadurch wird ein gut Theil der Eisensalze zersetzt, während CdO,SO_3 (und ZnO,SO_3) unzersetzt bleibt. Man kocht mit Wasser aus und filtrirt; nur eine Spur von dem in unserem Material fast stets vorhandenen Blei geht in Lösung, die Hauptmenge bleibt als PbO,SO_3 ungelöst. Aus dem schwach angesäuerten Filtrate wird durch Schwefelwasserstoffgas alles Cadmium und Blei nebst einem Theil des Zinks ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrmals durch Decantiren ausgewaschen und dann in der Wärme mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt; Schwefelblei bleibt ungelöst, während alles Cadmium und Zink in Lösung geht. Aus dem stark sauren Filtrate wird nun das Cadmium als Schwefelcadmium ausgefällt und als solches gewogen. Je nach den Umständen, wenn sehr viel Zink und sehr wenig Cadmium vorhanden ist, muss die Fällung aus schwach saurer Lösung wiederholt werden, ehe man zur letzten Fällung schreitet.

Der Gehalt des metallischen Cadimums an reinem Cadmium (und Zink) wird aus dem spec. Gew. berechnet unter Zugrundelegung der Formel:

$$\frac{(x-6{,}8)\ 100}{18} \text{ oder } (x-6{,}8)\ 5{,}555 = \text{Cadmium.}$$

worin x das spec. Gew. des zu untersuchenden Gemisches aus Zink und Cadmium bezeichnet. Die Resultate sind zwar nichts weniger als absolut genau, aber für unsern Zweck vollständig hinreichend. Das spec. Gew. bestimme ich nach der von Phipson (Dingler's Journ. CLXVI, 79) angegebenen Methode, die, was Schnelligkeit betrifft, nichts zu wünschen übrig lässt und bei einiger Uebung auch vollständige Genauigkeit gestattet, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Uebersicht.

100 Kilogrm. Cadmiumstaub zu 1,70 p.C. Cadmium, entsprechend 1,70 Kilogrm. geben

Kilogrm.		Cadmium. Kilogrm.	d. im Staub enthaltenen Metalles. p.C.
85,91	Tiegelrückstände zu 0,4 p.C. =	0,340	= 20,00
13	angereichert. Staub zu 6 p.C. =	0,780	= 45,88
		1,120	= 65,88
	Verlust durch Verflüchtigung	0,580	= 34,12
	Wie oben	1,700	= 100,00
Die 13 Kilogrm. angereich. Staubes =		0,780	= 45,88
geben:			
8,34	Tiegelrückstände zu 0,30 p.C. =	0,020	= 1,17
0,345	Cadm. 1. Qual. zu 100 p.C. =	0,345	
0,121	„ 2. Qual. zu 75 p.C. =	0,091	0,542 = 30,12
0,189	„ 3. Qual. zu 40 p.C. =	0,076	
		0,532	= 31,29
	Verlust durch Verflüchtigung	0,248	= 14,59
	Wie oben	0,780	= 45,88

Also:

		Kilogrm.	des im Rohmaterial enthaltenen Cadmiums.
	Ausgezogen	0,512 Cadm.	oder 30,12 p.C.
Verloren	in den Rückständen	0,360 „	„ 21,17 p.C.
	durch Verflüchtigung	0,828 „	„ 48,71 p.C.
		1,700	100,00 p.C.

Wir sind, beiläufig gesagt, die Hütte, welche in Europa die grösste Cadmiumproduction aufzuweisen hat. Wir fabriciren jährlich über 110 Kilogrm. erster Qual. und etwa 50 Kilogrm., die im Metall 2. und 3. Qual. enthalten sind und durch weitere Operationen gewonnen werden müssen.

Nach Kerl producirte die Lydogniahütte in Schlesien 201½ Pfund, und nach der amtlichen Productionsübersicht betrug 1860 und 61 die jährliche Menge in ganz Preussen 2 Centner; dabei übertrifft unser Cadmium das schlesische *weit an Reinheit und* Güte.

Ein wirklich industrielles Verfahren zur Verarbeitung unsrer zwei letzten Sorten ist noch nicht bekannt. Früher versuchte man durch Destillation Zink und Cadmium zu trennen. Es wurden anfangs Thongefässe, glasirte und unglasirte, angewandt; durch deren Porosität aber und wegen der Flüchtigkeit der Cadmiumdämpfe (das Metall sickerte förmlich durch die Wandungen) hatte man solche Verluste, dass der Gebrauch von dergleichen Gefässen aufgegeben werden musste. Alsdann destillirte man aus eisernen Retorten. Abgesehen von ungeheueren Verlusten durch Verflüchtigung, die auch hier nicht zu vermeiden waren; abgesehen davon, dass das Destillat stets noch zinkhaltig war, musste man von dieser Methode auch desshalb Abstand nehmen, weil die Gefässe durchlöchert wurden; gusseiserne fast sofort, schmiedeiserne nach ein bis zwei Tagen. Das Cadmium- und Zinkgemisch schmilzt, und bei der zur Erzeugung des Cadmiumdampfes nöthigen Temperatur wirkte das flüssige Zink dermassen auf das Eisen ein, dass die Wandungen unter Bildung einer Legirung förmlich aufgezehrt wurden.

LVII.

Ueber die giftigen Eigenschaften des Thalliums.

Von

Lamy.

(Compt. rend. t. LVII, 442.)

Schon während meiner Beschäftigung mit den Thalliumverbindungen beobachtete ich Schmerzen in meinem Körper, die von ausserordentlicher Mattigkeit besonders in den Beinen begleitet waren. Ich schrieb diese Erscheinung der giftigen Einwirkung der Thalliumverbindungen zu und

habe mich von der Richtigkeit dieser Ansicht durch nachfolgende Beobachtungen überzeugt.

Ich löste 5 Grm. schwefelsaures Thallium in Milch, um sie 2 Hunden (jeder 2 Monate alt und 3 Kilogr. wiegend) zu geben, als diese aber die Milch gekostet hatten, wollten sie dieselbe nicht mehr berühren. Am andern Tag hatten 2 Hühner, 6 Enten und eine Hündin mittler Grösse die Milch, zu welcher sie zufällig gelangen konnten, gefressen.

Einige Stunden nach dem Verschwinden der Milch wurde die Hündin traurig und unruhig, und frass ihr gewöhnliches Futter nicht, in der Nacht traten heftige stechende Schmerzen ein, die auch am andern Morgen nicht nachgelassen hatten, so dass das arme Thier stets alle Nahrung zurückwies; seine Gesichtszüge waren verändert, der Rücken durch die Schmerzen gekrümmt, die Seiten zusammengefallen, die Respiration beklommen und die Speichelabsonderung reichlich. Die hinteren Gliedmassen, welche anfangs durch convulsivische Zuckungen bewegt wurden, waren nach und nach theilweise gelähmt. Der Sitz der Schmerzen war sicher in den Eingeweiden, man konnte sie vorübergehend besänftigen durch Druck oder Reibungen des Bauches. Da ich nicht glaubte, dass das Thallium besonders in so geringer Dosis solche Vergiftungserscheinungen hervorbringen könne, so dachte ich gar nicht daran, dem Thiere Jodkalium als Gegengift zu geben. Der Zustand des Thieres verschlimmerte sich mehr und mehr, es trat vollständige Entkräftung ein und endlich der Tod, 64 Stunden nach dem Genusse des Giftes. Während der Krankheit hatte man weder Erbrechen noch Abweichen beobachtet.

Gleichzeitig starben auch ein Huhn und 6 Enten, bei zweien dieser Vögel, welche man noch lebend fand, zeigte sich gleichfalls eine mehr oder weniger vollständige Lähmung der Beine.

Die beiden jungen Hunde endlich welche nur sehr wenig der vergifteten Milch genossen hatten, waren traurig geworden und schienen sehr matt, bald darauf traten Convulsionen ein, so dass sie sich nur schwierig auf den Hin-

terbeinen halten konnten, dann folgten die stechenden Schmerzen und endlich der Tod, 4 Tage nach der Vergiftung und trotz der Anstrengungen, diese Hunde durch eine normale Nahrung zu retten.

Es konnte an sämmtlichen Thieren weder eine Verletzung noch eine Entzündung beobachtet werden. Nur die Gallenblase der Hündin war übermässig aufgetrieben und bei einigen Enten hatten verschiedene Schleimhäute, z. B. die der Leber eine weissliche Farbe.

Ueber die Natur des Giftes konnte man sich aber durch den Spectralapparat mit der grössten Leichtigkeit Gewissheit verschaffen, indem man schon an kleinen Stücken, von der Grösse einer Linse, der verschiedenen Organe dieser todten Thiere im Spectroskop die charakteristische grüne Thalliumlinie beobachten konnte. Der Darmkanal sowohl, als sein Inhalt enthielt das Metall in viel grösserer Menge als das Muskelfleisch und die Knochen, die weisslichen Schleimhäute der Leber mehr als die Lebersubstanz selbst. Ein Zahn enthielt keine Spur des Metalls.

Acht Tage nach diesem Zufall beobachtete man, dass ein zweites Huhn krank geworden war, es liess die Flügel hängen, konnte sich kaum halten und taumelte auf den Füssen, ganz besonders aber konnte es den Schnabel, wenn es fressen wollte, nicht weit genug aufsperren, und damit keine Nahrung erreichen. Ich liess das Thier tödten und fand auch hier im Darmkanal Thallium, jedoch nur sehr wenig, und keine Spur davon in andern Organen.

Diese 11 Thiere waren also durch 5 Grm. schwefelsaures Thallium getödtet worden; um mich jedoch genauer von der Wirksamkeit des Giftes zu überzeugen, gab ich 1 Decigrm. schwefelsaures Thallium einem jungen Hunde von demselben Alter wie die beiden ersterwähnten. Das Thier starb 40 Stunden nach dem Genuss des Giftes.

Es folgt aus diesen Thatsachen, dass das schwefelsaure Thallium ein starkes Gift ist, und dass die zwei hauptsächlichsten Erscheinungen, welche es hervorruft 1) Schmerzen in den Eingeweiden sind, die als ein ausserordentlich schmerzhaftes Stechen auftreten, das sich so rasch wiederholt, dass es Erscheinungen wie elektrische Erschütterungen

hervorbringt, und 2) ein Zittern und eine mehr oder weniger vollständige Lähmung der untern Gliedmassen. Vielleicht wären als weniger hervortretende Wirkungen noch die Verstopfung, die Retraction oder Depression des Leibes und die völlige Appetitlosigkeit anzuführen. Man sieht übrigens die Aehnlichkeit mit den Erscheinungen, welche die Bleivergiftung charakterisiren.

Die beschriebenen Thatsachen scheinen mir aber ganz besonders die Aufmerksamkeit der Physiologen zu verdienen. Denn die Salze des Thalliums, das Sulfat und ganz besonders das Nitrat sind löslich, haben nur wenig Geschmack, können also bequem in den Organismus eingeführt werden und gleichzeitig existirt kein Gift, welches in so geringen Spuren verfolgt und aufgefunden werden könnte, wie diess bei dem Thallium mittelst des Spectroskops der Fall ist. Man kann daher nicht nur die Erscheinungen leicht studiren, welche verschiedene Mengen des neuen Giftes hervorbringen, sondern auch genau die Wege verfolgen, welche es im Organismus durchläuft.

LVIII.

Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit des Thalliums.

Von

L. de la Rive.

(Compt. rend. t. LVI, 588.)

Die Leitungsfähigkeit des Thalliums wurde nach Wheatstone's Methode gemessen, indem man den Leitungs-Widerstand eines Drahtes von diesem Metall mit dem eines Quecksilberetalon verglich.

Das Thallium, welches zu diesen Versuchen diente, war von *Lamy dargestellt* worden; um es in Draht umzuwan-

deln wurde es geschmolzen, unter dem Hammer ausgestreckt und dann durch das Drahteisen gezogen; letztere Operation ist schwierig wegen der geringen Dehnbarkeit des Metalls und man muss das Metall oft benetzen und den Draht vorsichtig ausziehen, wenn man ihn von gewisser Feinheit erhalten will.

Die Leitungsfähigkeit einer Substanz, in einem cylindrischen Draht bestimmt, wird durch die Formel ausgedrückt $C=\frac{L^2D}{PR}$, worin L die Länge des Drahtes, P sein Gewicht, R den Widerstand und D das spec. Gew. bezeichnet.

Das spec. Gew. des Thalliums kann nicht unmittelbar in Wasser bestimmt werden, weil es sich nicht unbeträchtlich darin löst; 5 Grm. Metall verloren während der Bestimmung ungefähr 10 Milligrm. Es wurde daher frisch über Natrium destillirtes Steinöl angewendet und bei 11° C. folgende auf Steinöl bezogene Zahlen erhalten:

Thallium in Blechform von Lamy dargestellt	14,351 14,342	Mittel 14,346.
Thallium geschmolzen	14,332 14,329	„ 14,330.
Thallium in Drahtform von 1 Mm. Durchmesser	14,260 14,292	„ 14,275.

Durch das Hämmern und Ausziehen verringert sich also die Dichtigkeit etwas, ungefähr $\frac{4}{1000}$. Das spec. Gew. des Steinöls wurde = 0,8275 gefunden, demnach ist das des geschmolzenen Thalliums bei 11° C. 11,853, eine Zahl welche gut mit der von Lamy gefundenen (11,862 bei 0° C.) übereinstimmt und das specifische Gew. des Drahtes ist 11,808.

Zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit wurden 4 verschiedene Drähte benutzt, die in Steinöl lagen und deren Enden mit kupfernen Klammern verbunden waren.

Länge d. Drahts. L.	Gew. P.	Widerstand. R.	Werth von $C=\frac{L^2D}{PR}$	Temp.
311 Mm.	1773	120,0	5,36	15° C.
190 „	1255	64,6	5,38	10° C.
260 „	1182	129,6	5,21	11° C.
190 „	504	161,4	5,24	12° C.
		Mittel	5,30	12° C.

Der Draht wurde immer sehr bald nach dem Ziehen benutzt, hatte sich aber dennoch oberflächlich mit einer Oxydschichte bedeckt. Da aber von diesem Augenblick an keine Vergrösserung des Widerstands nachgewiesen werden konnte, so kann man annehmen, dass dieser Umstand in Bezug auf die Leitungsfähigkeit zu vernachlässigen ist. Ein Draht, der während 24 Stunden in der Luft gelassen wurde, zeigte eine Vergrösserung des Widerstands um ungefähr $\frac{2}{100}$. Das Mittel der Werthe für C ist 5,30 bei 12°, bezogen auf Quecksilber bei 14°. Da nun die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers 1,63 ist, wenn die des Silbers = 100 so ist die des *Thalliums* = 8,64, ein Werth der zwischen dem für Blei 7,77 und für Zinn 11,45 steht und weit geringer als der für die Alkalimetalle gefundene ist.

Endlich wurde noch der Widerstand desselben Drahtes bei verschiedenen Temperaturen gemessen und folgende Zahlen gefunden

Temper.	Widerstand.
15°	120,0
35°	128,6
53°	137,4

Der Coëfficient K nach der Formel $R_1 = R_0(C + KT)$ berechnet fand sich K = 0,0038, d. i. eine Zahl welche in den Grenzen liegt, die man bei den meisten Metallen für K gefunden hat.

LIX.

Ueber einige neue organische Verbindungen des Siliciums und über das Atomgewicht dieses Elements.

Von

C. Friedel und **J. M. Crafts.**

(Compt. rend. t. LVI, p. 590).

Die Resultate, welche namentlich Gerhardt durch *Anwendung der Hypothese*, dass die Moleküle der zusam-

mengesetzten Körper im dampfförmigen Zustande das gleiche Volumen einnehmen, auf organische Verbindungen für diese erhielt, veranlasste uns neue flüchtige Verbindungen des Siliciums zu suchen, um mittelst dieser das Atomgewicht desselben zu controliren.

Wenn man $H_2 = 2$ Vol. setzt, so würden 2 Vol. Chlorsilicium in Dampfform Cl_4 oder 142 Chlor verbunden mit 28 Silicium enthalten und seine einfachste Formel wäre $SiCl_4$ worin $Si = 28$ ist. Daraus folgte, dass die wasserfreie Kieselsäure die Formel SiO_2 und ihr normales Hydrat, welches aus dem Chlorsilicium ebenso durch Substitution von Chlor in dem einatomigen Rückstand HO entsteht wie die Essigsäure aus dem Chloracetyl, würde die Formel $\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ haben. Dieses Hydrat nähert sich also dem Kieselsäure-Aethyläther Ebelmen's in welchem Gerhardt schon die Existenz von 4 Aethyl annahm.

Erhitzt man in verschlossenen Gefässen während ½ Stunde 3 Aeq. Kieselsäureäther mit 1 Aeq. Chlorsilicium auf 160°, so erhält man ein Product, dessen grösster Theil zwischen 153 und 158° destillirt. Dasselbe raucht nicht an der Luft und besitzt nicht den Geruch des Chlorsiliciums, es reagirt augenblicklich auf Alkohol, indem sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt und Kieselsäureäther regenerirt wird. Nach mehreren fractionirten Destillationen analysirten wir den bei 155—157° gesammelten Theil und erhielten für C, H, Cl und SiO_2 Zahlen, welche genau mit der Formel übereinstimmen: $3.\left.\begin{matrix}Si\\C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$.

Die Dampfdichte wurde = 7,05 gefunden, die berechnete ist 6,87. Die Gleichung für die Entstehung dieses Körpers ist folgende: $3\left\{\begin{matrix}Si\\4.C_2H_5\end{matrix}\right\}O_4 + SiCl_4 = 4\left\{\begin{matrix}Si\\3.C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$.

Es sind also in dem erhaltenen Aether ¼ des Aethyls und 1 Mol. Sauerstoff ersetzt durch ein Atom Chlor und man kann daher nicht annehmen, dass der Kieselsäureäther weniger als 4 mal das Radical Aethyl und ebenso das *Chlorsilicium* weniger als Cl_4 enthält.

Die Theile des Products welche wenig unter 150° destillirten, enthalten mehr Chlor, was auf die Existenz eines Körpers schliessen liess, der zum Chlorkieselsäureäther oder dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers dieselben Beziehungen zeigt wie ersterer zum Kieselsäureäther. Die Analyse der zwischen 133 und 140° gesammelten Producte gaben auch Zahlen, welche diese Annahme der Existenz eines Dichlorhydrins $\left.\begin{matrix}Si\\ C_2H_8\\ Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$ das bei 136° siedet bestätigten. Dasselbe Product bildet sich auch in geringer Menge neben viel Monochlorhydrin, wenn überschüssiges Chlorsilicium auf absoluten Alkohol einwirkt.

Das Monochlorhydrin des Aethylkieselsäureäthers entsteht auch durch verschiedene andere Reactionen z. B. bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid oder Chloracetyl auf Kieselsäureäther. Mit dem Chloracetyl erhält man nur die Chlorhydrine aber keine Spur des Acetosilicats von Aethyl wie wir hofften.

Mischt man Monochlorhydrin mit Amylalkohol zu gleichen Aequivalenten, so erhitzt sich das Gemenge unter Chlorwasserstoffentwicklung und bei nachheriger Destillation geht fast alles zwischen 205—225° über. Die zwischen 216 und 225 gesammelte Flüssigkeit gab Zahlen, welche fast genau der Formel entsprechen: $3.\left.\begin{matrix}Si\\ C_2H_5\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, es ist diess die Formel des Aethylsilicats in welcher der 4. Theil des Aethyls durch Amyl ersetzt ist. Es ist viel schwerer durch alkalisches Ammoniak zu zersetzen als das Aethyl- und Amylsilicat.

Siliciumäthyl. Das Chlorsilicium reagirt auf Zinkäthyl bei gewöhnlicher Temperatur nicht, erhitzt man aber das Gemenge beider Körper zu gleichen Aequivalenten in verschlossener Röhre, so beginnt die Einwirkung bei 140° und ist bei 160° im Verlaufe von 3 Stunden beendigt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht eine beträchtliche Menge eines mit wenig leuchtender Flamme brennbaren Gases. Die Flüssigkeit enthält einen andern Kohlenwasserstoff, der sehr flüchtig ist und mit stark leuchtender Flamme brennt, ferner eine beträchtliche Menge Chlorsilicium, und eine bei

152—154° siedende Flüssigkeit. Der feste Rückstand besteht aus Chlorzink, gemischt mit metallischem Zink, was sich aus der Entstehung der Kohlenwasserstoffe erklärt.

Die bei 153° siedende Flüssigkeit durch Waschen mit Wasser vom Chlorsilicium befreit und abermals destillirt ist vollkommen klar, unlöslich in Wasser, leichter als dieses und wird von conc. Kalilösung oder von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Sie brennt mit leuchtender Flamme unter Bildung eines weissen Rauches von Kieselsäure. Nach ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hat sie die Formel $Si4.C_2H_5$. Die gefundene Dampfdichte = 5,13; die berechnete 4,99.

Das erhaltene Product ist demnach Siliciumäthyl, entstanden aus dem Chlorsilicium durch Ersetzung von 4 At. Cl durch 4 Aethyl und entspricht dem Distannäthyl Frankland's wenn man dessen Formel schreibt: $Sn4.C_2H_5$.

Wir setzen diese Untersuchungen in Würtz's Laboratorium fort und werden namentlich unsre Aufmerksamkeit auf die Kieselsäureäther richten, welche mehr Kieselsäure enthalten als das Aethylsilicat.

LX.

Ueber einige neue Verbindungen des Eisens und die Atomigkeit dieses Elements.

Von

A. Scheurer-Kestner.

(Compt. rend. t. LVI, p. 1092; Fortsetzung von Bd. LXXXVII, p. 304 d. Journ.)

Dichlorotetracetat des Eisenoxyds, $4(C_2H_3O)_1\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_4+3.H_2O$. Dieses Salz krystallisirt in gelblich rothen Prismen, und entsteht, indem man Eisenoxydulhydrat und die geeignete Menge von Salz- und Essigsäure aufeinander einwirken lässt, oder indem man *in Essigsäure* gelöstes Eisenchlorür durch Salpetersäure oxydirt.

Es wird langsam durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt und giebt damit eine Lösung, welche eine schöne Krystallisation von Tetracetodiazotat liefert:

$$\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2\\ 4(C_2H_3O)_1\\ 2(NO_2)_1\end{matrix}\right\}O_6 + 6.H_2O.$$

Triacetodiazotat des Eisenoxyds, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2\\ 3(C_2H_3O)_1\\ H_2(NO_2)_1\end{matrix}\right\}O_6 + 8.H_2O.$ Krystallisirt in rhombischen dunkelrothen Prismen und entsteht durch Zersetzung von 1 Mol. Dichlorotriacetat durch 2 Mol. salpetersaures Silberoxyd, Abscheidung des Chlorsilbers und Eindampfen der Flüssigkeit in der Leere.

Basisches essigsaures Eisenoxyd, $\left.\begin{matrix}3\ddot{Fe}_2\\ 2(C_2H_3O)_1\\ H_4\end{matrix}\right\}O_{12}$. Wenn man eine neutrale Lösung von essigsaurem Eisenoxydul an der Luft stehen lässt, so bedeckt sich die Oberfläche bald mit einer braunen Haut, welche zu Boden sinkt.. Dieser Niederschlag ist eine neue Verbindung und hat bei 100° getrocknet obige Zusammensetzung.

Ameisensaures Eisenoxydul, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}\\ 2(CHO)_1\end{matrix}\right\}O_2 + 2.H_2O$. Eisendrehspähne lösen sich in kochender Ameisensäure, die grünliche Lösung giebt beim Erkalten rhombische Tafeln des Salzes, welches wenig löslich in kaltem Wasser ist und durch kochendes Wasser unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes zersetzt wird, was aber durch überschüssige Ameisensäure verhindert werden kann.

Ameisensaures Eisenoxyd, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2\\ 6(CHO)_1\end{matrix}\right\}O_6 + H_2O$. Eisenoxydhydrat löst sich leicht in Ameisensäure. Man kann selbst basische, in Wasser lösliche Salze erhalten. Das Salz von obiger Formel ist viel beständiger als das Acetat und krystallisirt in kleinen gelben, sehr glänzenden Prismen.

Basisches ameisensaures Eisenoxyd, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2\\ (CHO)_1\\ H_5\end{matrix}\right\}O_6$. Das ameisensaure Eisenoxydul der Luft ausgesetzt, zersetzt sich rasch, wenn es nicht überschüssige Ameisensäure enthält, es *scheidet sich* Eisenoxyd ab und die Flüssigkeit enthält

ein mehr oder weniger basisches Formiat. Das Salz von obiger Zusammensetzung entsteht als gelber in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Kochen einer neutralen Lösung von ameisensaurem Eisenoxydul.

Formioazotat des Eisenoxyds, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2 \\ 3(CHO)_1 \\ H_2(NO_2)_1\end{matrix}\right\}O_6 + 3.H_2O$, bildet rothdurchscheinende Krystalle mit glänzendem gelben Reflex, zersetzt sich sehr rasch, selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und entsteht durch Oxydation von neutralem ameisensauren Eisenoxydul mittelst Salpetersäure im Wasserbade und Abdampfen der gelben Lösung in der Leere oder über Schwefelsäure.

Chloroformiat des Eisenoxyds, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2 \\ 4(CHO)_1 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}O_4 + 3.H_2O$. Rothgelbe warzenförmige Krystalle, löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Entsteht durch Oxydation des in Ameisensäure gelösten krystallisirten Eisenchlorürs mittelst Salpetersäure neben Eisenchlorid.

Eisensalze mit drei Säuren.

Formioacetoazotat des Eisenoxyds, rothe Krystalle, die entweder bei Einwirkung von Salpetersäure, Ameisensäure und Essigsäure in geeigneten Verhältnissen auf Eisenoxydhydrat oder durch Oxydation eines Gemenges gleicher Aequivalente von essig- und ameisensaurem Eisenoxydul mittelst Salpetersäure entstehen. Man erhält anfangs eine rothe Lösung die das Salz mit 2 Mol. Nitrit enthält: $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2 \\ 2(CHO)_1 \\ 2(C_2H_3O_4)_1 \\ 2(NO_2)_1\end{matrix}\right\}O_6$.

Diese Krystalle zersetzen sich beim Concentriren ihrer Lösung und liefern ein neues Salz: $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}_2 \\ 2(CHO)_1 \\ 2(C_2H_3O)_1 \\ H(NO_2)_1\end{matrix}\right\}O_6 + 5.H_2O$,

d. i. *Diformiodiacetoazotat* des Eisenoxyds.

Eisenfluorür, $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe} \\ Fl_2\end{matrix}\right\} + 8.H_2O$, hellgrüne Krystalle, wenig löslich in Wasser; entstehen durch Auflösen von Eisen in Fluorwasserstoffsäure.

LIX.

Notizen.

1) Neues Verfahren der Zuckergewinnung aus Runkelrüben.

Das von L. Kessler (Compt. rend. t. LVI, p. 132) vorgeschlagene Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Runkelrüben zerfällt in folgende drei Operationen.

1) Ausziehung des Saftes durch Verdrängung mittelst Wasser;
2) Scheidung (*défecation*) des Saftes mit Magnesia und darauf in manchen Fällen eine zweite Scheidung mit überschüssigem Kalk.
3) Abscheidung des überschüssigen Kalks durch ein fettes Filter.

Gewinnung des Saftes. Die Pressen, wie man sie seither anwendete, liefern ungefähr 82 p.C. Saft und 18 p.C. Pressrückstand; gegenwärtig begiesst man aber fast allgemein das Reibeisen mit Wasser, ungefähr $\frac{1}{5}$, und gewinnt auf solche Weise 85 p.C. Saft, indem 100 Kilogrm. Rüben 106 Kilogrm. Saft liefern, der 21 Kilogrm. Wasser enthält.

Nach dem Verf. ist es vortheilhafter, statt der Pressen die Verdrängungsapparate (*tables de déplacement*) anzuwenden, wie sie in den nach des Verf. System eingerichteten Destillationen schon längere Zeit in Gebrauch sind. Man breitet den Rübenbrei in 0,10—0,15 Met. dicker Schicht auf eine Art grossen horizontalen Filter aus und begiesst ihn mit so viel Wasser, dass man von 100 Kilogrm. Rübenbrei zuerst 110 Kilogrm. starken Saft ($\frac{1}{5}$ Wasser enthaltend) bekommt, der nachher noch erhaltene verdünnte Saft kann entweder destillirt werden, oder man benutzt ihn zum Ausziehen einer neuen Portion Rübenbrei. Dieses Verfahren kostet ungefähr $\frac{1}{10}$ von dem des Pressverfahrens, erfordert keine Maschinenkraft und überhaupt 6—7 Mal weniger Arbeitskraft als letzteres. Wenn die schwachen Säfte destillirt werden, so kann *man mehr als* $\frac{3}{4}$ des Saftes, beinahe ohne Wasser zur

Zuckergewinnung anwenden. Der Verf. bemerkt, dass dies Verfahren sich bereits in der Praxis bewährt habe.

Scheidung mit Magnesia. Die Anwendung des Kalkes zur Scheidung ist bekanntlich mit grossen Unannehmlichkeiten verknüpft. Die Bestimmung der geeigneten Menge ist schwierig, wegen der Verschiedenheit der Rüben etc., weil bekanntlich zu grosser Ueberschuss vermieden werden muss, indem dadurch gewisse färbende Stoffe wieder aufgelöst werden, deren Abscheidung durch Thierkohle erfolgen muss.

Die Magnesia hat dagegen alle Eigenschaften, welche den Kalk brauchbar zur Scheidung des Rübensaftes machen, sie ist alkalisch genug um das Pectin in Pectate überzuführen, lässt den Saft dennoch fast neutral wegen ihrer Unlöslichkeit, hat keine Fähigkeit sich mit Zucker verbinden zu können, schafft die färbenden Stoffe weg, ohne sie wieder zu lösen und schadet, in Ueberschuss zugesetzt, nichts. Uebrigens ist der mit Magnesia geschiedene Saft viel reiner als bei Anwendung von Kalk, er färbt sich nicht mehr während der letzten Behandlungen und erfordert daher nicht die Anwendung von Thierkohle. Der Verf. konnte bis jetzt noch nicht untersuchen, ob die Magnesia etwa allen Phosphor und alles Ammoniak in Form von phorphorsaurer Ammoniak-Magnesia abscheidet, und ob die Unveränderlichkeit des Saftes durch die Abwesenheit der alkalischen Phosphate bedingt wird, wie man nach P. Thenard's Ansichten vermuthen könnte.

Man nimmt 1½ p.C. Magnesia auf 100 Theile Rüben, rührt sie mit einen Theil des Saftes an und setzt davon ungefähr ¼ dem Safte in der Kälte zu, um ihn zu neutralisiren, dann erhitzt man und verfährt wie bei der gewöhnlichen Scheidung, nur trägt man Sorge, alle Magnesia in kleinen Pausen zuzusetzen, bei 80—95° also vor dem Sieden. Nach 10—15 Minuten Ruhe zieht man den Rest ab, der Schaum ist trocken und dicht, er wird nach dem Abtropfen noch schwach ausgepresst. Der Saft muss wenig gefärbt sein, klar, hellgrünlich gelb aussehen, ausserdem muss mehr Magnesia zugesetzt werden. Er wird über freiem Feuer, *mit Dampf* oder in der Leere abgedampft bis 25° des Den-

simeters., und dann wie gewöhnlich zur Krystallisation gebracht. Der Syrup enthält sehr wenig Magnesia, die auf den Geschmack ohne Einfluss ist.

Jedoch räth der Verf., dieser ersten Scheidung eine zweite mit Kalk folgen zu lassen, und zwar mit 1 p.C. einer Kalkmilch von 15°. Dabei bemerkte er, dass die Alkalität des Saftes kein Beweis ist, dass der Kalk seine präcipirende Wirkung genügend ausgeübt hat; dass aber die alkalische Reaction von Kalk herrührt und nicht von Ammoniak, das bis gegen Ende des Verdampfens vorhanden ist, sieht man aus der durch Kohlensäure bewirkten Fällung in dem Safte.

Der durch diese zweite Scheidung bewirkte Absatz ist wenig voluminös, man wendet ihn zur kalten Sättigung einer neuen Portion des Saftes an.

Sättigung des Kalkes. Hat man diese zwei Scheidungen angewendet, so verdampft man gleichfalls den Saft auf 20 bis 25°, muss nun aber vor den Versieden den Ueberschuss des Kalks entfernen, der während des Abdampfens sehr nützlich gewesen ist, indem er die Umbildung des Zuckers in Melasse, also ein nachheriges Dunkelfärben beim Kochen und Krystallisiren verhinderte.

Zur Abscheidung des Kalkes eignen sich die Fettsäuren am besten, obwohl ihre Anwendung in der Praxis viel Schwierigkeiten hat. Nach folgendem Verfahren erhält man aber damit sehr gute Resultate. Zu einem gröblichen Pulver eines von Säure nicht angreifbaren Körpers, wie Kok oder Sandstein, fügt man in der Kälte ungefähr 15 p.C. Oleïnsäure, füllt mit diesem Gemenge die Filter, und lässt den kalkhaltigen Saft durchlaufen; der vor dem Filtriren alkalische Saft ist nach demselben neutral, indem sich unlöslicher oleïnsaurer Kalk gebildet hat, der beim Pulver zurückbleibt. Zeigt sich nach längerem Gebrauch das Filtrat alkalisch, so können die Filter durch Behandlung mit etwas Salzsäure leicht wieder brauchbar gemacht werden, sind sie aber durch fremde Stoffe ganz verstopft, so füllt man sie voll Wasser, rührt die oberste Partie welche sich allein verstopft, tüchtig um und giesst die schlammige Flüssigkeit *schnell ab.*

Diese Fettsäurefilter sind ganz besonders praktisch für Zuckerfabriken, die Kalk allein anwenden, da sie mit Vortheil die Sättigung mit Kohlensäure ersetzen. Sie gestatten nämlich, die Syrupe sehr weit abzudampfen, indem man sie sehr alkalisch hält, was für die Conservation des Zuckers ganz günstig ist und machen Klärung und Entkalkung durch eine Operation möglich. Weder die Thierkohle noch die Kohlensäure bieten gleiche Vortheile; erstere hat ohnediess zu Kalk weniger Verwandtschaft und verliert sie immer mehr, je concentrirter die Syrupe werden, und die Kohlensäure bildet einen zu teigigen Niederschlag.

Nach dem Durchgang des Syrups durch das Fettsäurefilter, nimmt derselbe einen entschiedenen Zuckergeschmack an, der schwache ölige Geschmack verschwindet schon nach dem ersten Kochen. Alle andern Operationen, Abdampfen, Krystallisiren etc. sind wie gewöhnlich damit vorzunehmen, der letzte Syrup ist nur ein wenig gelb gefärbt.

Die in Anwendung kommende Magnesia könnte leicht und billig aus Salzsoolen oder aus Meerwasser durch Zusatz von Kalk und Auswaschen des Niederschlags erhalten werden. Die Mutterlauge der Salzgärten besteht, nachdem die Alkalidoppelsalze ausgeschieden sind, fast nur aus Chlormagnesium und könnte zur Trockne oder bis 45° abgedampft leicht in die Zuckerfabriken transportirt werden.

Endlich liegt ein Vortheil für die Anwendung der Magnesia zur Scheidung auch noch darin, dass der abgeschöpfte Schaum, da er allen Phosphor und Stickstoff in Form von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia enthält, ein ausgezeichneter Dünger ist.

---

2) Ueber die Erkennung des Opiums oder des Morphins in Vergiftungsfällen.

Ad. Vincent (Compt. rend. t. LVII, p. 440) macht darauf aufmerksam, dass man in Vergiftungsfällen mit Opium oder Morphin dasselbe im Erbrochenen, in der Flüssigkeit des Magens, in der Stuhlentleerung, dem Urin und in den *Eingeweiden* suchen müsse und man es deshalb gewöhn-

lich mit Substanzen zu thun habe, die gemengt sind mit gewissen gerbsäurehaltigen Flüssigkeiten, welche man als Gegengift oder Brechmittel zu geben pflegt, wie starker Absud von Kaffee oder Thee, Lösungen von Gerbsäure, Galläpfeln etc. Nun gebe aber namentlich die Gerbsäure, welche eine unlösliche Verbindung mit dem Gifte bildet*), leicht zu Irrungen Veranlassung, indem sie dieselben Farbenreactionen zeigt, welche gewöhnlich als charakteristisch für das Morphin angesehen werden.

So färbt *Salpetersäure* im Ueberschusse die Lösungen des Opiums orangegelb, die der Morphinsalze anfangs gelb, dann roth, die der Gerbsäure orange, dann roth.

Jodsäure trübt die Lösungen des Opiums und färbt sie orangeroth, die Morphinsalze zuerst orangeroth, dann braunroth, die Gerbsäure braunroth, das Schwefelcyankalium orangegelb und endlich zersetzt auch der Urin die Jodsäure unter blassrother Färbung.

Jodsäure und *Stärkekleister* giebt mit den Lösungen des Opiums eine manchmal erst spät eintretende blaue Färbung, mit Morphinsalzen tritt die Blaufärbung leicht ein und ebenso mit Schwefelcyankalium, Fleischbrühe und Urin. Langouné hat schon 1841 im Castel'schen Falle beobachtet, dass die stickstoffhaltigen thierischen Substanzen die gleiche Erscheinung hervorbringen.

Eisenchlorid färbt die Lösungen des Opiums weinroth, in Folge der Gegenwart von Meconsäure, nun ist aber bekannt, dass der Speichel sowie der Magensaft wegen ihres Gehaltes an Schwefelcyankalium gleichfalls dadurch roth gefärbt werden. Morphinsalzlösungen färben sich mit Eisenchlorid blassblau, der Theeabsud blauschwarz, Gerb-

*) Orfila fand, dass die unlösliche Verbindung nicht ohne schädliche Wirkung auf den Organismus ist uud dass besonders der Niederschlag in einem Ueberschuss von Galläpfelabsud *löslich* ist. Eine Lösung wird aber ebenso durch das Wasser selbst bewirkt, wenn es in grössern Mengen angewendet wird und besonders wenn eine Erhöhung der Temperatur stattfindet, weshalb man den Kranken nicht mit Flüssigkeiten überfüllen darf.

säurelösung blau, Kaffeeabsud hellgrün, dann dunkelgrün in Folge der Anwesenheit der gelbfärbenden Substanz des Kaffees.

---

3) Einwirkung von Benzoylchlorür auf Indigblau und Isatin.

Erwärmt man nach Alf. Schwartz (Compt. rend. t LVI, p. 1050) überschüssiges Chlorbenzol mit nach Fritzsche's Methode dargestelltem krystallisirten Indigblau im Oelbade auf 180°, so geht der Farbstoff allmählich unter Entwicklung von Salzsäure in eine braune Substanz über, die sich vom Indigblau durch Substitution von 1 At. Benzoyl an Stelle von 1 At. Wasserstoff unterscheidet und nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_8H_5NO + C_7H_5OCl = ClH + [C_8H_4(C_7H_5O)NO].$$

Um diesen Körper zu isoliren destillirt man das überschüssige Chlorbenzoyl ab, und wäscht anfangs sehr oft mit kochendem, kohlensaures Natron enthaltenden Wasser, dann mit reinem kochenden Wasser. Es bleibt eine dunkelbraune Masse, die in der Kälte zerreiblich ist, bei 100° weich wird, bei 108° schmilzt, unlöslich in Wasser und Essigsäure ist nur ein wenig löslich in kochendem Alkohol, ganz löslich aber in Aether.

Schwefelsäure löst das *Benzoyl-Indigotin* leicht, Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert wieder; bei 240° beginnt es sich zu zersetzen, es entwickeln sich anfangs weisse, dann reichlich gelbe Dämpfe. Der Verf. konnte das Product nicht krystallisirt erhalten, bei 140° getrocknet gab es folgende Zahlen bei der Analyse.

1) 0,422 Grm. Substanz gaben 1,180 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. HO.
2) 0,265 Grm. Substanz gaben 0,742 Grm. CO_2 und 0,093 Grm. HO.
3) 0,253 Grm. Substanz gaben 0,087 Grm. HO.
4) 0,422 Grm. Substanz gaben 10,8 C.C. N bei 0° und 0,745 M. Druck.

Diess entspricht der Formel $C_{15}H_9NO_2$.

		Berechnet.	1.	2.	3.	4.
C_{15}	180	76,59	76,26	76,36	—	—
H_9	9	3,82	4,05	3,68	3,82	—
N	14	5,95	—	—	—	5,67
O_2	32	13,64	—	—	—	—
	235	100,00				

Beim Erhitzen von Isatin mit Chlorbenzoyl erhält man ein ähnliches Product:

$$C_8H_5NO_2 + C_7H_5OCl = ClH + C_8H_4(C_7H_5O)NO_2.$$

Es wird ebenso gereinigt wie die obenbeschriebene Substanz und bildet dann eine dunkelbraune Masse, die in ihren Eigenschaften wenig von denen des Chlorbenzoyl-Indigotins verschieden ist. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Natron und Essigsäure. Schwefelsäure löst das *Benzoyl-Isatin* gleichfalls und Wasser fällt es daraus; es zersetzt sich bei 230° unter Entwicklung reichlicher gelber Dämpfe und bei 140° getrocknet, gab es folgende Zahlen:

1) 0,396 Grm Substanz gaben 1,036 Grm. CO_2 und 0,124 Grm. HO, der Formel $C_{15}H_9NO_3$ entsprechend

		Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	180	71,71	71,34
H_9	9	3,58	3,47
N	14	5,57	—
O_3	48	19,14	—
	251	100,00	

4) Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren.

Herr Prof. Herm. Kolbe hat zufolge einer vorläufigen Notiz während der letzten Jahre zahlreiche Versuche zur Auffindung einer Methode angestellt, die einbasischen Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren mehrbasischen Di- und Tri-Carbonsäuren zu verwandeln. Es ist ihm jetzt gelungen, auf sehr einfache Weise zunächst die Essigsäure in Malonsäure überzuführen.

Monochloressigäther wird durch Kochen mit mässig concentrirter, wässriger Lösung von Cyankalium leicht zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Cyanessigsäure.

Bei nachherigem Kochen und Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge erfolgt reichliche Ammoniakentwicklung. Wird darauf die alkalische Masse mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die saure Flüssigkeit hernach mit viel Aether geschüttelt, und der klar abgehobene Aether verdunstet, so hinterbleibt schwach gelb gefärbte Malonsäure, welche aus wässriger Lösung nach Behandlung mit etwas Thierkohle in ausgezeichnet schönen, grossen, wasserhellen, geschoben vierseitigen Tafeln krystallisirt.

Diese Säure stimmt in allen Punkten mit der von Dessaignes aus der Aepfelsäure dargestellten Malonsäure überein. Ihre Entstehung aus Cyanessigsäure wird durch folgende Gleichung leicht interpretirt:

$$KO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O + KO,3.HO =$$

cyanessigsaures Kali.

$$2.KO.(C_2H_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + H_3N$$

malonsaures Kali.

„Ich bin darüber aus," so schliesst die Notiz „auf gleiche Weise die Propionsäure in Bernsteinsäure zu verwandeln, und aus den Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren auch die dreibasischen Tricarbonsäuren zu gewinnen.

Die intermediären cyanirten Säuren, von denen ich die schön krystallisirende Cyanessigsäure bereits rein dargestellt habe, werde ich zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung machen."

Marburg, den 12. Februar 1864.

LXII.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

X. Beiträge zur Kenntniss des Thalliums.

Von

G. Werther.

Da die beiden Chemiker, welchen wir hauptsächlich die erste Kenntniss der Verbindungen des Thalliums verdanken, in ihren Mittheilungen die Belege für ihre quantitativen Angaben häufig vermissen lassen und seit einiger Zeit keine weiteren Notizen über die Oxydationsstufen gegeben, noch auch dergleichen in nahe Aussicht gestellt haben, so wird es mir vielleicht, ohne dem Verdacht eines Eingriffs in die von der wissenschaftlichen Welt geheiligten Vorrechte der Herren Crookes und Lamy mich auszusetzen, gestattet sein, meine seit Jahresfrist gemachten Beobachtungen über einige Verbindungen dieses Metalls mitzutheilen.

Durch die Güte des Herrn Dr. Marquardt in Bonn kam ich in den Besitz so viel eines Flugstaubes, dass ich daraus gegen 30 Grm. Thallium gewann, und diese Menge diente allmählich zur Darstellung der nachstehend beschriebenen Verbindungen.

Die *Darstellung des Metalls* aus dem erwähnten Flugstaub wurde, kurz gesagt, in folgender Weise bewerkstelligt: man kochte mit einer Lösung von Soda wiederholt aus, fällte das Filtrat mit Ueberschuss von Schwefelammon (um nicht die Flüssigkeiten concentriren zu müssen), löste den Niederschlag in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und gewann aus dem Filtrat das sehr leicht und schön krystallisirbare schwefelsaure Thalliumoxydul. Es scheint sich dabei stets auch etwas Oxydsalz zu bilden, denn wenn nachher das Sulfat in Ammoniak gelöst wird, *hinterbleibt etwas* rothbraunes Thalliumoxyd. Die ammo-

niakalische Lösung des Thalliumoxydulsulfats wird, wenn es sich um die Darstellung des Metalls handelt, am zweckmässigsten mit Jodkalium gefällt und das gewaschene und getrocknete Jodür mit Cyankalium geschmolzen. Nach meinen Erfahrungen ist diese letztere Schmelzmethode der Ausfällung des Metalls aus sauren Lösungen durch Zink bei weitem vorzuziehen, denn sonst muss man sich zu diesem Zweck erst vollkommen reines Zink bereiten, widrigenfalls findet sich das Blei u. s. w. dem Thallium beigemengt. Ausserdem ist der Zeitpunkt der völligen Ausfällung des Thalliums schwer wahrzunehmen, und man findet leicht wenige Augenblicke nach der Ausfällung schon wieder Thallium in Lösung, wenn die letzten Antheile Zink gelöst waren. Will man dennoch Zink als Ausfällungsmittel gebrauchen, so ist wenigstens die Operation in Lösung von Natronlauge und wo möglich heiss vorzunehmen; dann bekleidet das Thallium in dichten Dendriten das Zink, ballt sich dann zusammen, lässt sich leicht ablösen und ist so rein, dass man es nach wenig Waschen gleich zusammenpressen darf. Aber natürlich ist auch hierzu reines Zink erforderlich, doch ist die Verwüstung dieses Metalls bei der Fällung aus ammoniakalischer Lösung nicht so gross wie bei derjenigen aus saurer Lösung.

Als der Flugstaub öfters mit Sodalösung ausgekocht war, reagirte der Rückstand immer noch kräftig auf Thallium. In der Annahme, es sei ein Theil als braunes Thalliumoxyd vorhanden gewesen, behandelte ich den Rückstand von der Sodaauskochung mit Schwefelsäure, reducirte mit schwefliger Säure und fällte das gelöste Thallium durch Jodkalium. Dabei fiel aber trotz der vorgängigen Behandlung mit Schwefelsäure oft auch Jodblei mit nieder und dieses Jodür musste daher stets mit Kalilauge warm behandelt werden, wobei Jodblei und nur kleine Mengen Jodthallium in Lösung gehen. Aber auch nach der Behandlung mit Schwefelsäure war der Rückstand des Flugstaubes an Thallium noch nicht erschöpft, und neues Auskochen mit Sodalösung gab wieder eine thalliumhaltige Flüssigkeit, zum Beweis, dass das neue Metall nicht nothwendig als Oxyd anwesend vermuthet werden musste. Später habe ich

mich vielmehr davon überzeugt, dass gewisse an und für sich nicht so schwer lösliche Thalliumsalze von anderen Niederschlägen nur sehr langsam und schwierig durch Auswaschen entfernt werden können, und es ist daher das nicht lange genug fortgesetzte Auswaschen wahrscheinlich die Ursache, dass ich aus dem Flugstaub, der viel Kalk, arsenige Säure, Eisenoxyd, Blei- und Zinkoxyd enthielt, nicht auf das erste Mal und überhaupt nicht alles Thallium herausbekommen habe. Noch bin ich damit beschäftigt, zu versuchen, ob und auf welche Weise der auf vorerwähnte Art seines Thalliums beraubte Rückstand zur vollständigen Abgabe des letzten Rückhalts an jenem Metall gebracht werden könne.

Es ist neuerdings von Prof. Böttger in Frankfurt die Benutzung des Nauheimer Mutterlaugensalzes zur Gewinnung des Thalliums empfohlen. Obwohl ich gelegentlich der Versuche, Cäsium und Rubidium aus dem sogenannten Eissalz zu extrahiren, in dem ersten Niederschlag, den Platinchlorid lieferte, eine bemerkbare Menge Thalliumplatinchlorid erhielt, so war doch diese Menge für die praktische Gewinnung des Thalliums, wie mir es scheint, eine zu unbedeutende. Freilich habe ich auch nur etwa 4 Pfd. jenes Eissalzes verarbeitet, und es ist die Frage, ob nicht in den Mutterlaugen von diesem krystallisirten Handelsstoff mehr Thallium enthalten sei. Die Quantität jedoch an Chlorthallium, welche ich zufällig bei der Verarbeitung von 106 Grm. eines Platinniederschlags gewann, den mir Herr Heraeus in Hanau freundlichst zur Erlangung von Cäsium und Rubidium aus der Nauheimer Mutterlauge dargestellt hatte, war ebenfalls so unbedeutend, dass ich sie nicht dem Gewicht nach bestimmt habe.

Die *Eigenschaften des Metalls* sind bekannt genug, die verschiedenen Versuche über das spec. Gew. desselben will ich vielleicht später mittheilen und hier nur bemerken, dass ich Abweichungen zwischen 11,777 (in Aether ermittelt) und 11,9 erhalten habe.

Ueber die *Oxydationsstufen des Thalliums* herrscht zur Zeit noch die Unsicherheit, ob man zwei oder drei annehmen solle. Meine Untersuchungen haben darauf geführt, *dass es nur zwei giebt*: ein Oxydul von der Zusammen-

setzung $\dot{T}l$ und ein *Oxyd* von der Zusammensetzung $\ddot{T}l$. Das dem Lamy'schen Sesquichlorür Tl_2Cl_3 entsprechende Sesquioxyd (Lamy nennt es braunes Oxyd) ist in der That nichts anderes als das $\ddot{T}l$, welches er durch Glühen im Sauerstoff als schwarze Masse erhielt. Aus wässriger Lösung seiner Salze gefällt sieht das Oxyd in der That braun aus, aber in der Hitze wird es schwarz. Dass sich das braune Oxyd leichter in Säuren löst als das schwarze geglühte, ist wohl nicht auffallend; das Eisenoxyd bietet ja ein ganz analoges Verhalten selbst in Bezug auf die Farbenverschiedenheit dar. Von der anfangs durch Crookes namhaft gemachten besonderen Oxydationsstufe, die er eine Säure nennt, hat der englische Chemiker später nichts weiter gemeldet. Es ist auffällig, dass die niedrigste Oxydationsstufe dieses Metalls, welche unzweifelhaft eine ziemlich starke Base ist, sich wie eine Säure gegen die Alkalien verhält, während seine höhere Oxydationsstufe doch nicht die Eigenschaften einer Säure oder eines Superoxydes besitzt, obwohl man es der stöchiometrischen Zusammensetzung nach erwarten sollte.

Das *braune Oxyd* löst sich durchaus nicht in Alkalien, zersetzt sich auch nicht damit; es erleidet aber eine bemerkenswerthe Veränderung schon in gelinder Wärme, welche in einer partiellen Desoxydation besteht. Trocknet man nämlich das Oxyd bei 100°, selbst bei 60—70° (ja vielleicht auch nur an der Luft bei etwa 20°?) und wäscht es mit Wasser aus, so enthält das Wasser Oxydul gelöst, und wenn das von letzterem völlig frei gewaschene Oxyd wiederum getrocknet wird, so lässt sich nach einiger Zeit mittelst Wasser von Neuem Oxydul ausziehen, und ich bin damit beschäftigt, zu sehen, wie lange eine Quantität von 0,885 Grm. $\ddot{T}l$ diesen successiven Operationen unterworfen werden muss, um bei 120° allmählich in Oxydul überzugehen. Wenn zwischen jedem neuen Auswaschen mit Wasser das restirende Oxyd getrocknet, gewogen und Stunden lang derselben Temperatur (120—130°) ausgesetzt wird, so kann man eine Gewichtsverminderung nicht wahrnehmen. Die Zahlenresultate, die ich am Ende meiner Mittheilungen geben werde, weisen bisweilen eher eine Ge-

wichtsvermehrung, jedenfalls aber Gleichbleiben des Gewichts nach. Daraus darf man schliessen, dass die Umwandlung des Oxyds in einem Uebergang zu kohlensaurem Oxydul bestehen mag (was ich übrigens durch directe Versuche feststellen werde). In diesem Fall sollte dann freilich, das Aequivalent des Thalliums zu 204 angenommen, eine Gewichtsvermehrung des braunen Oxyds in dem Verhältniss von 228 : 234 stattfinden; aber diese Differenz ist bei der höchst geringen Menge (0,01 Grm.) kohlensauren Oxyduls, die sich zwischen jeder einzelnen Trocknung zu bilden pflegt, begreiflicher Weise auf der Wage schwer zu spüren.

Dieses braune Oxyd, völlig rein ausgewaschen, löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und anderen Säuren wieder auf und fällt bei Zusatz von Alkalien vollständig wieder heraus, ohne dass im Filtrat die Anwesenheit auch nur einer Spur von Oxydul bemerkbar ist — vorausgesetzt, dass die Salzsäure nicht direct auf das trockne Oxyd gegossen wurde, wobei starke Erhitzung stattfindet, oder dass man die wässrige Lösung vorher eingedampft, oder dass man das Oxyd selbst vorher einige Zeit bei 100° erhielt. In allen diesen Fällen tritt sonst ein, was Lamy (s. dies. Journ. LXXXVIII, 174) bemerkt, nämlich im Filtrat ist dann Oxydul enthalten. Da nun Lamy sein braunes Oxyd aus seinem Sesquichlorür (ib. p. 175) darstellte, und das in Salzsäure unter den oben bemerkten Vorsichtsmaassregeln gelöste Oxyd völlig wieder durch Alkalien ausfällt, so musste entweder Lamy's Sesquichlorür Tl_2Cl_3, wenn es in $\ddot{T}l$ und $\dot{T}l$ zerfiel, eine Wasserzersetzung veranlassen, indem Wasserstoff frei und Sauerstoff gebunden wurde, etwa nach der Gleichung:

$$Tl_2Cl_3 + 4\dot{H} = \ddot{T}l + \dot{T}l + 3.HCl + H,$$

oder es musste schon Oxydulsalz in sich enthalten, und das letztere werde ich unten darthun. Denn dass das braune Oxyd die Zusammensetzung $\ddot{T}l$ und die ihm ensprechende Chlorverbindung $TlCl_3$ besitzen, darauf führen meine analytischen Daten und es bleibt mir nun keine Möglichkeit übrig, die von Lamy für das Sesquichlorür gegebene Formel *Tl_2Cl_3 richtig zu deuten.*

Talliumchlorid, $TlCl_3$. Am sichersten und schnellsten erhält man diese Verbindung, wenn Thallium unter Wasser mit Chlorgas behandelt wird. Auch bildet sie sich, wenn Thalliumchlorür einer gleichen Behandlung unterworfen wird, jedoch ist dann ein längeres Einleiten von Chlor erforderlich. Sie bildet sich aber niemals, wenn Thallium oder sein Chlorür (TlCl) mit Königswasser gekocht wird, sondern in diesem Fall erhält man entweder beim Erkalten der Lösung oder bei deren Verdampfen citronengelbe hexagonale oder helle gelbe Blättchen, welche aus einem Gemenge, meinethalben auch aus losen Verbindungen des $TlCl_3$ mit TlCl bestehen. Behandelt man sie mit kaltem Wasser, so zieht dieses einen grösseren Antheil Chlorid und nur wenig Chlorür aus, in heissem Wasser lösen sie sich völlig, geben aber auch zuweilen schon etwas eines braunen Niederschlags, der Oxyd oder ein basisches Salz sein mag. Die Quantitäten von $TlCl_3$ und TlCl stehen gewöhnlich zu einander in stöchiometrischem Verhältniss, aber so abwechselnd dass ich manchmal 3.TlCl auf 4.$TlCl_3$, andere Male 15.$TlCl_3$ auf 1.TlCl, auch 1.$TlCl_3$ auf 3.TlCl gefunden habe. Es giebt ein sehr sicheres Mittel, um die Anwesenheit des Thalliumchlorürs neben dem Chlorid festzustellen und dasselbe zu entfernen, nämlich Platinchlorid. Das Thalliumchlorid wird durch Platinchlorid nicht im mindesten verändert, wenn keine reducirenden Substanzen mitwirken. Man kann daher zuerst das Thalliumchlorür durch Zusatz von überschüssigem Platinchlorid ausfällen und hernach durch Zusatz von schwefliger Säure im Filtrat das Chlorid ebenfalls als $TlPtCl_3$ niederschlagen.

Die Einwirkung des Chlors behufs der Darstellung des reinen Chlorids darf nicht eher unterbrochen werden, als bis die farblose Lösung mit Platinchlorid keinen weisslichgelben Niederschlag mehr giebt. Hat man diess erreicht, so kann man das überschüssige Chlor durch Kohlensäure austreiben und die Lösung im Vacuo verdampfen. Man gewinnt dann eine Krystallmasse, die aus langen farblosen dicken Prismen besteht. Diese enthalten nach dreimonatlichem Verweilen im Vacuo noch Wasser, welches beim gelinden Erwärmen bis zu etwa 50—60° sich entfernt, aber

dabei tritt auch schon eine kleine Reduction ein. Die Analyse solcher Krystalle ergab aus

3,19 Grm. 0,142 Trocknenverlust

4,134 AgCl

2,221 braunes Oxyd durch Ammoniak gefällt und daraus durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit schwefliger Säure und Jodkalium 3,225 TlJ

und 0,028 TlJ im Filtrat von dem braunen Oxyd.

Setzt man das Aequivalent Tl = 204, so entsprechen diese Zahlen nahe genug der Zusammensetzung $TlCl_3 + 2\dot{H}$.

		Berechnet.
Tl	62,82	62,09
Cl	32,08	32,42
$\dot{H}$	4,45	5,48
	99,35	

Setzt man die Krystalle des Thalliumchlorids längere Zeit einer Temperatur von 100° aus, so enthalten sie nachher erhebliche Mengen Chlorür und beim Uebergiesen mit kaltem Wasser hinterbleiben in der Regel farblose perlglänzende oder auch gelbe Blätter solcher Gemische oder Verbindungen des Chlorids und Chlorürs wie ich sie oben beschrieben habe.

Das reine Chlorid ist sehr leicht löslich und zerfliesslich und diese Eigenschaft theilen auch diejenigen Gemische oder Verbindungen desselben mit dem Chlorür, in denen ersteres überwiegt, und die dann meist farblos oder schwach gelblich sind, dagegen die citronengelben sind luftbeständig.

Von dergleichen Präparaten habe ich unter anderen besonders schöne silberglänzende Blättchen analysirt, die ich durch Uebergiessen des trocknen braunen Oxyds in Salzsäure (dabei Erhitzung) und Verdampfen im Vacuo gewann. Sie verloren bei 100° Wasser, welches nicht näher bestimmt wurde, färbten sich dabei schwach gelblich, wurden beim Erkalten fast wieder farblos, ohne ihre Form zu verändern und lieferten nun mit kaltem Wasser mehrmals behandelt einen gelösten Antheil und ungelöste blassgelbe Blättchen von unbestimmbarer Form. Die ganze Masse *bestand aus 2,358 Grm.* Die Lösung gab:

0,885 $\ddot{T}l$ = 1,205 $TlCl_3$ und 0,086 TlJ = 0,0623 TlCl, also:
92,22 p.C. $TlCl_3$
4,83 „ TlCl.

Die gelben Blättchen, 1,0685 Grm. an Gewicht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, das Filtrat mit Jodkalium niedergeschlagen, gaben
0,24 $\ddot{T}l$ = 0,327 $TlCl_3$ und 1,02 TlJ = 0,738 TlCl, also:
30,60 p.C. $TlCl_3$
69,06 „ TlCl.

Gelegentlich dieser quantitativen Angaben wird man vielleicht den Einwand machen, dass die Bestimmung als $\ddot{T}l$ wegen der oben erwähnten Veränderlichkeit dieses Oxyds nicht zulässig sein möchte. Aber ebendaselbst habe ich schon angedeutet und diess wird sich aus dem am Ende dieses Aufsatzes noch mitzutheilenden Zahlen der Versuche deutlicher herausstellen, dass die Umwandlung für die Wägung des Thalliumoxyds äusserst günstig liegt und der Fehler kleiner als die sonstigen Beobachtungsfehler ist: denn angenommen, es gehe ein Theil $\ddot{T}l$ in $\dot{T}l\ddot{C}$ über, so ist diess für je 228 Theile eine Gewichtsvermehrung von 4 Th. Da nun von den obigen 0,885 Grm. $\ddot{T}l$ nach 3stündigem Trocknen bei 130° 0,011 Grm. mit Wasser ausziehbar waren, so würde, wenn man diese selbst als Oxyd ansieht, der Fehler 0,000193 betragen haben.

Man kann demnach mit hinreichender Genauigkeit in den Thalliumoxydsalzen das Oxyd als solches durch Ammoniak ausfällen und auf gewogenem Filter bestimmen. Man darf auch dasselbe mit heissem Wasser auswaschen, ohne dass das Waschwasser selbst durch Platinchlorid getrübt wird, aber das Auswaschen muss hinter einander zu Ende geführt werden. Immerhin ist es räthlicher, mit kaltem Wasser auszuwaschen, denn wenn in den Intervallen des Waschens mit heissem Wasser das Oxyd eine Zeit lang frei war, so wird nachher das Waschwasser durch Platinchlorid getrübt. Das Oxyd enthält weder Ammoniak noch ein basisches Salz, und entspricht, wie die späteren analytischen Belege ausweisen werden, der Formel $\ddot{T}l$.

Die *quantitative Bestimmung des Thalliums* geschieht auf verschiedene Art, je nachdem man mit einem Oxydulsalz oder einem Oxydsalz oder einem Gemisch beider zu thun hat, je nachdem die Verbindung unlöslich oder löslich ist. In Bezug auf die letztere Alternative sind meine Erfahrungen noch nicht umfangreich genug, aber im Allgemeinen lösen sich die schwer löslichen Oxydulverbindungen in den Alkalien speciell im Ammoniak leichter, es giebt aber auch hiervon Ausnahmen, wie das Jodür, das Platindoppelsalz u. a.

Obwohl die vollständigste Fällung des Thalliumoxyduls aus seinen löslichen Salzen die durch Platinchlorid ist, so habe ich von dieser Methode doch nur selten Gebrauch gemacht, weil das weisslich gelbe Doppelsalz so ungemein fein zertheilt fällt, dass es beim nachherigen Auswaschen mit Wasser oder Weingeist durchs Filter geht. Da es nun zwar in Salzlösungen diese Eigenschaft nicht besitzt, aber die Bestimmung auf gewogenem Filter geschehen muss, so sind Salzlösungen nicht anwendbar und Weingeist verhütet den Uebelstand nicht.

Die in den meisten Fällen anwendbare Methode ist die Fällung als Thalliumjodür aus stark ammoniakalischer Lösung die ich in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie III beschrieben habe. Das Jodür ist zwar in Wasser zu etwa $\frac{1}{4000}$ löslich, aber weniger löslich in Salzen und in Ammoniak. Es ballt, wenn die Fällung im Kochen geschieht, zusammen, setzt sich sehr leicht ab und lässt sich schnell auswaschen. Die Vorsichtsmaassregeln, welche zu beobachten sind, beschränken sich darauf, nicht aus zu verdünnter Lösung zu fällen, nicht vor dem Erkalten zu filtriren und mit ammoniakhaltigem Wasser auszuwaschen. Die Angabe von Crookes (s. dies. Journ. LXXXVIII, 170), das Thalliumjodür sei in Ueberschuss von Jodkalium löslich, kann ich durchaus nicht bestätigen, im Gegentheil löst es sich nicht einmal in kochender und concentrirter Jodkaliumlösung wesentlich besser als in Wasser. Ebensowenig löst es sich in unterschwefligsaurem Natron und anderen Salzen mehr als in Wasser, dagegen merklich leichter in Kalilauge und essigsauren Alkalien bei Anwesenheit freier Essigsäure.

Die Trennung der Oxydul- von den Oxydsalzen des Thalliums lässt sich, wenigstens bei den Chlor- und Schwefelsäureverbindungen eben so gut als mit Platinchlorid auch so ausführen, dass man zuerst durch Ammoniak das Thalliumoxyd fällt und aus dem Filtrat durch Jodkalium das Oxydul. Nur muss man in diesem Fall die Lösung verdünnt und kochend halten, sonst scheidet sich das Thalliumchlorür leicht beim Erkalten aus und mischt sich mit dem Oxyd.

Die Oxydsalze werden bei Zusatz von Jodkalium in Jod und Jodür zerlegt, und diese Reaction habe ich zur titrirenden Bestimmung der Zusammensetzung des Oxyds benutzt (s. unten).

Das *Thalliumjodür*, wenn es in concentrirten Lösungen und heiss gefällt wird, sieht orangeroth aus, wird aber nachher citronengelb, wie es auch aus verdünnten Lösungen sogleich fällt. Scheidet es sich dagegen aus einer heissen Lösung von essigsaurem Kali aus, so behält es seine orangerothe Farbe bei und bildet mikroskopische Krystalle, die wie Würfel oder Mittelkrystalle (zwischen Würfel und Oktaëder) aussehen. Diese sind wasserfrei, schmelzen in höherer Temperatur zu einer schwarzrothen Flüssigkeit und sublimiren theilweis, theilweis kriecht die geschmolzene Masse an der Gefässwand in die Höhe.

Da die Bestimmung des Thalliums als Jodür die Zusammensetzung des letzteren als bekannt voraussetzt, so habe ich, obwohl schon von anderen Seiten (freilich ohne detaillirte analytische Belege) die Formel TlJ gegeben ist, dennoch mehrere Analysen dieses Salzes angestellt. Das Resultat derselben war, wie vorauszusetzen, nicht nur eine Bestätigung der Formel, sondern auch dafür, dass an dem von Lamy vorgeschlagenen Aequivalentgewicht des Thalliums = 204 nichts wesentliches zu ändern sei, wenigstens nicht auf Grund der Analysen des Jodürs. Denn das Verfahren der Zerlegung dieser Verbindung ist derartig, dass man es für die Ermittelung des Aequivalents wohl einfacher wünschen könnte, wiewohl bei gehöriger Umsicht die Zahlen verschiedener Versuche sich nahe genug stehen. Indem ich die analytischen Belege auch von diesem Salze an den

Schluss dieser Abhandlung verweise, beschreibe ich kurz das Verfahren der Analyse.

Das getrocknete Jodür wurde in einer concentrirten chlorfreien Kalilauge mit Zinkstücken so lange gekocht, bis es vollständig zersetzt war, die Lösung verdünnt, filtrirt und nach Ansäuerung mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt. In den meisten Fällen wählte ich zur Zersetzung eigends bereitetes reines Zink, um den in Ballen abgeschiedenen Thalliumschwamm sofort in Salpetersäure lösen und als Jodür wieder fällen zu können. Wenn man sich aber mit der blossen Bestimmung des Jods begnügen will, kann man selbstverständlich das gewöhnliche blei- und eisenhaltige Zink benutzen. Die Operation der Zerlegung geht nur langsam von Statten, und oft wenn man von dem gelben Pulver nichts mehr sieht, ist noch so viel Jodür in der Kalilauge gelöst, dass diese beim Verdünnen einen gelben Niederschlag giebt. Ehe die Flüssigkeit nach vollendeter Zersetzung beim Verdünnen nicht klar bleibt (höchstens eine weisse Trübung von Zinkoxydhydrat giebt) und auf der Oberfläche keine gelben Flitterchen zeigt, darf man nicht aufhören mit Zink zu kochen. Ob alles Jodür zerlegt war, lehrt schliesslich die Auflösung des gewaschenen Zinks in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von ein wenig Salpetersäure. Die Vorsicht, für den Fall der beabsichtigten Bestimmung des Metalls, das Auswaschen des letzteren mit ausgekochtem Wasser und unter stetem Abschluss der Luft vorzunehmen, braucht wohl für diejenigen, die mit den Eigenschaften des Thalliums bekannt sind, nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Von den Verbindungen des Oxyduls habe ich noch analysirt ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, $3.\dot{N}a\ddot{S} + 2.\dot{T}l\ddot{S} + 10\dot{H}$, das im regulären System krystallisirende Kieselfluorür, das schon vielfach beschriebene Sulfat, das Hyposulfat und einige andere. Darüber später ein Näheres.

(Fortsetzung folgt.)

LXIII.

Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Januar 1864.)

Zweite Abhandlung*).

Ich beginne die Fortsetzung meiner Versuche mit der Einwirkung des Schwefels auf Eisenoxyd. Wenn Stromeyer aus beiden ein Schwefeleisen von der Natur des Magnetkieses erhalten hatte, so liess sich erwarten, dass ein solches sich vielleicht in nicht so hoher Temperatur bilden würde. Stromeyer sagt auch ausdrücklich, er habe den Versuch durch Destillation ausgeführt.

Wenn man die Mischung einer bestimmten höheren Temperatur aussetzt, den Schwefelüberschuss verflüchtigt hat, und das Product nach abermaligem Vermischen mit Schwefel von Neuem bei derselben Temperatur behandelt, so gelingt es schliesslich, constante Gewichtsmengen zu erhalten. Unterlässt man aber diese Vorsicht, so bleibt immer etwas Eisenoxyd in dem Schwefeleisen. Es ist mir auf diese Art geglückt, *Eisensesquisulfuret* zu erhalten, welches sich dadurch auszeichnet, dass es beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Sulfuret und Bisulfuret zerfällt, von denen letzteres als unauflöslich zurückbleibt.

Bei diesen Versuchen stieg die Temperatur kaum bis zum Glühen; wurde sie etwas niedriger gehalten, so entstand neben dem Sesquisulfuret auch eine gewisse Menge Bisulfuret.

Wenn Stromeyer die Verbindung von Sulfuret und Sesquisulfuret in einem Versuche erhielt, so war diess offenbar ein Zufall, und ich bezweifle Stromeyer's Angaben

*) Die erste Abhandlung s. dies. Journ. LXXXVIII, 266.

durchaus nicht, obgleich ich die Magnetkiesverbindungen nicht erhalten habe.

Aus Eisenoxyd und Schwefelwasserstoff entsteht, wie schon gesagt, unterhalb der Glühhitze ein Oxysulfuret von bestimmter Zusammensetzung. Steigert man die Temperatur zum schwachen Glühen, so erhält man Producte, die weniger Sauerstoff als jene Verbindung enthalten, die ich aber lediglich als Gemenge von Oxysulfuret und Schwefeleisen betrachte. Arbeitet man aber bei lebhafter Glühhitze und unterhält die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehrere Stunden, so gelangt man zu einem wasserstofffreien Product, und diess ist die Verbindung von Eisensulfuret und Sesquisulfuret, welche den *Magnetkies* darstellt.

Ich muss bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dass Arfvedson schon vor langer Zeit dieselbe Verbindung durch Glühen von Halbsulfuret in Schwefelwasserstoff erhielt. Allein seltsamer Weise ist es Keinem von uns Beiden geglückt, die Zusammensetzung des Körpers endgültig festzustellen. Arfvedson's Zahlen fallen zwischen Fe_7S_8 und Fe_6S_7; die meinigen zwischen Fe_6S_7 und Fe_5S_6, aber die Differenzen sind sehr klein (sie betragen nur 0,8 p.C. Eisen für 100 Th. der Verbindung).

Ich komme nun zu den Versuchen, welche ich selbst unternommen habe, um *die Zusammensetzung des Magnetkieses* zu bestimmen. Zu dem Ende suchte ich mir das Mineral von den verschiedensten Fundorten zu verschaffen, und verdanke einen Theil dem Mineralienkabinet der Universität. Dadurch ist es mir möglich geworden, die Analysen von 8 nickelfreien und von 6 nickelhaltigen Magnetkiesen vergleichen zu können.

Von den ersteren habe ich wiederholt untersucht: die Abänderungen von Bodenmais und von Treseburg, und zum ersten Mal die von Harzburg, von Trumbull in Connecticut, von Xalastoc bei Guautla in Mexiko*) und eine krystallisirte von unbekanntem Fundort.

Die Analyse der nickelfreien Magnetkiese ist, ihre Reinheit vorausgesetzt, sehr einfach. Durch vorsichtiges Rösten

*) *Schliesst Granatkrystalle* ein.

verwandeln sie sich in Eisenoxyd, wodurch sich die Menge des Eisens, und aus dieser diejenige des Schwefels ergiebt, und es ist diese indirecte Bestimmung des Schwefels der directen weit vorzuziehen.

Jeder Magnetkies verwandelt sich beim Glühen in Wasserstoffgas in Eisensulfuret. Das Resultat eines Versuchs dieser Art muss im Einklag sein mit dem der Analyse, d. h. der Gewichtsverlust in Wasserstoff muss gleich sein der Differenz des ganzen Schwefelgehaltes und desjenigen, welchen das Eisen bedarf, um Sulfuret zu bilden.

So einfach nun diese Grundlagen für die Ermittelung der Zusammensetzung des Magnetkieses auch sind, so unmöglich ist es, bei der Ausführung der Analysen vollkommene Uebereinstimmung der Resultate zu erlangen.

Zunächst geben die *verschiedenen* Magnetkiese nicht denselben Gehalt an Eisen. Er beträgt wohl immer nahe 60 p.C., geht aber, bei Vergleichung von 11 Analysen, von 60,00 bis 61,56 p.C. Ferner erhielten verschiedene Analytiker aus Magnetkies des *nämlichen* Fundorts verschiedene Mengen Eisen. So z. B. gab die bekannte Abänderung von Bodenmais

61,56 p.C. H. Rose,
61,19 „ } Graf Schaffgotsch,
und 61,15 „ }
60,66 „ bei meinem Versuche.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass diese Differenzen zum geringsten Theil auf den unvermeidlichen Versuchsfehlern beruhen, sondern dass sie ihren Grund in der nicht vollkommenen Reinheit des Materials haben. Selbst das sorgfältigste Auslesen der Proben schützt nicht vor der Anwesenheit fremder Körper, von denen ich blos das Eisenoxydhydrat nenne, in welches der Magnetkies durch die atmosphärischen Einflüsse sich verwandelt. Seine Gegenwart verräth sich bei der Reductionsprobe in Wasserstoff durch das Auftreten von Wasser, und man begreift, dass in solchen Fällen diese Probe ein anderes Resultat als die Analyse geben müsse. So beträgt der Gewichtsverlust in Wasserstoff bei dem Magnetkies von

		Er sollte betragen	
Bodenmais	3,36	3,91—3,95	(Schaffgotsch)
Brasilien	4,92	5,40	(Plattner)
Fahlun	4,72	5,36	(Plattner)
Trumbull	5,04	4,10	(R.)
Unbek. Fundort	5,05	5,56	(R.)

Wenn der Verlust, wie in dem vorletzten Falle, grösser ist, als er sein sollte, so lässt sich glauben, dass fremde Körper, wie Quarz, die beim Erhitzen sich im Gewicht nicht ändern, die Ursache sein mögen, während das Umgekehrte sich nicht wohl erklären lässt, wenigstens nicht unter Voraussetzung gleich beschaffenen Materials für beide Versuche.

Mit Verweisung auf eine am Schluss mitzutheilende Tabelle, welche das Detail der Versuche enthält, begnügen wir uns hier, die daraus sich ergebenden Schlüsse mitzutheilen. In der Mehrzahl der Fälle wird man bei jedem Magnetkies zwei von einander etwas abweichende Formeln aufstellen müssen, je nachdem man die Bestimmung des Eisens oder die Reduction in Wasserstoff als Basis der Rechnung wählt. Der seltene Fall, dass beide Versuche übereinstimmen, ist mir blos bei dem Magnetkies von Bodenmais begegnet. Man übersieht alle diese Verhältnisse, wenn man das Verhältniss des Schwefels, welchen der Magnetkies mehr enthält als das Sulfuret, zu seinem ganzen Schwefelgehalt berechnet und mit 1 : x bezeichnet. Unter A. steht dieses Verhältniss, wie es sich aus der Eisenbestimmung, unter B. so, wie es sich aus der Reduction in Wasserstoff ergiebt.

			A.	B.
1. Bodenmais.	H. Rose		1 : 10,8	
	Schaffgotsch		1 : 9,85	1 : 11,6
	R.		1 : 8,4	1 : 8,4
2. Brasilien.	Plattner		1 : 7,4	1 : 8,1
3. Fahlun.	Plattner		1 : 7,4	1 : 8,4
4. Treseburg.	Stromeyer		1 : 6,0	
	R.		1 : 5,9	1 : 6,0
5. Harzburg.	R.	a.	1 : 7,0	1 : 10,0
		c.	1 : 8,9	1 : 9,8
6. Trumbull.	R.		1 : 9,5	1 : 7,7
7. Xalastoc.	R.		1 : 10,6	1 : 10,0
8. Unbekannter Fundort.	R.		1 : 7,2	1 : 7,3

Es folgt hieraus, dass die verschiedenen Magnetkiese folgende Formeln zulassen:

$$1 : 6 = Fe_5S_6 = \dot{F}e_3\dddot{F}e$$
$$1 : 7 = Fe_6S_7 = \dot{F}e_4\dddot{F}e$$
$$1 : 8 = Fe_7S_8 = \dot{F}e_5\dddot{F}e$$
$$1 : 9 = Fe_8S_9 = \dot{F}e_6\dddot{F}e$$
$$1 : 10 = Fe_9S_{10} = \dot{F}e_7\dddot{F}e$$
$$1 : 11 = Fe_{10}S_{11} = \dot{F}e_8\dddot{F}e$$

nach denen der Eisengehalt von 59,32 bis 61,4, also um 2 p.C. differiren würde.

Die erste und die letzte Formel können wohl nicht in Betracht kommen; jene folgt blos aus Stromeyer's und meiner Analyse des Magnetkieses von Treseburg, welcher nicht ganz rein ist. Am wahrscheinlichsten sind offenbar die beiden mittleren, Fe_7S_8 und Fe_8S_9, von denen erstere bekanntlich die zeither für den Magnetkies angenommene ist. Die Formel Fe_8S_9 dagegen geht aus dem Mittel der Analysen (den M. von Treseburg ausgeschlossen) hervor, insofern dasselbe A = 1 : 8,8; B = 1 : 9,1, also 1 : 9 ist und zeichnet sich zugleich durch die gerade Anzahl der Atome vom Sulfuret aus. Ich würde ihr den Vorzug vor der gewöhnlichen geben. Der Eisengehalt differirt übrigens nach beiden Formeln nur um $\frac{1}{3}$ p.C.

Wie man sieht, begründen auch diese vermehrten Untersuchungen die Meinung des Grafen Schaffgotsch nicht, dass die einzelnen Magnetkiese verschieden zusammengesetzt seien, wiewohl eine solche Ansicht an und für sich wohl statthaft wäre. Denn, wollte man die kleinen Unterschiede als begründet erachten, so müsste man ja auch annehmen, dass z. B. zu Bodenmais drei verschieden zusammengesetzte Magnetkiese vorkommen, von denen der von H. Rose untersuchte = $Fe_{10}S_{11}$, der von Schaffgotsch = Fe_9S_{10} und der von mir = Fe_8S_9 wäre, woran wohl Niemand denken kann.

Schon in einzelnen der bisher erwähnten Abänderungen findet man kleine Mengen Nickel, so z. B. in der von Harz-

burg 0,65 p.C. Weit grösser ist der Nickelgehalt in anderen Magnetkiesen. Berzelius fand zuerst einen solchen zu Klefva in Småland, Schweden (Nickel 3,17 p.C.); Scheerer analysirte später einen anderen von Modum in Norwegen, der nach Breithaupt auch krystallisirt sich findet (Nickel 2,82 p.C.). Diesen füge ich jetzt die Analysen folgender Vorkommen hinzu:

1) Von Gap mine in Pennsylvanien, derb, blättrig, mit Quarz und Glimmer verwachsen. Enthält 5,6 p.C. Nickel.

2) Von Horbach in Baden; derb, mit Strahlstein durchwachsen. Enthält 3,86 p.C. Nickel.

3) Von Hilsen in Norwegen; derb, blättrig. Enthält 4,03 p.C. Nickel.

4) Von unbekanntem Fundort; Bruchstück eines ziemlich grossen Krystalls, der das Prisma, die Endfläche und die Abstumpfung der Kanten zwischen beiden zeigt, ohne jedoch messbar zu sein. Enthält 3,33 p.C. Nickel.

Bei allen diesen Magnetkiesen ist mit Ausnahme des von Modum auch der Gewichtsverlust in Wasserstoff ermittelt worden, stimmt aber eben so wenig mit dem aus der Analyse berechneten, wie bei den früheren*). Nur die letzte krystallisirte Abänderung gab mir ganz übereinstimmende Resultate; offenbar ist sie die reinste von allen.

Wiewohl nun für diese und einige andere Varietäten die Formeln R_5S_6 oder R_6S_7 sich ergeben, so wage ich doch nicht die Behauptung, dass die nickelhaltigen Magnetkiese eine andere Zusammensetzung haben als die nickelfreien.

Wenden wir uns jetzt zu der Frage, ob das im Meteoreisen vorkommende Schwefeleisen *Magnetkies oder Eisensulfuret* sei, so ist die Beantwortung offenbar nur von der Analyse eines solchen zu hoffen, welches frei von eingesprengtem Nickeleisen ist, weil, wie ich früher gezeigt zu haben glaube, durch eine Correction des Resultates nach dem gefundenen Nickelgehalt der Zweifel nicht zu lösen ist. Durch Herrn G. Rose erhielt ich nun neuerlich eine kleine Menge der Substanz aus dem Eisen von Seeläsgen, welche die

*) Berzelius erhielt in Wasserstoff 1 p.C. Verlust mehr als er *nach der Analyse hätte* erhalten sollen.

Frage entscheiden konnte, weil sie weder sichtlich beigemengtes Nickeleisen enthielt, noch bei der Analyse überhaupt Nickel, sondern neben dem Eisen nur ein wenig Mangan gab. Ich fand bei zwei Versuchen:

	a.	b.
Eisen	63,35	63,47
Mangan	0,64	0,64
Schwefel	35,91	(35,89)
	99,90	100

Diess ist aber genau die Zusammensetzung des Eisensulfurets, FeS, dessen Vorkommen im Meteoreisen mithin jetzt feststeht, so dass man den von Haidinger dafür in Vorschlag gebrachten Namen *Troilit* annehmen mag.

Nich immer jedoch hat sich diese Verbindung so frei von Nickel in der Umhüllung von Nickeleisen abgesondert. In dem Meteoreisen von Sevier County, Tennessee, kommt das Eisensulfuret gleichfalls vor. Eine Probe, die Herr G. Rose mir mittheilte, gab in zwei Versuchen:

	a.	b.
Eisen	62,65	61,80
Nickel	1,96	1,56
(Schwefel)	35,39	36,64

und ist also gleichfalls FeS, jedoch mit isomorpher Beimischung von NiS (3,04—2,42 p.C.). Ist auch das Resultat hier nicht so entscheidend, so glaube ich doch nicht, dass das Nickel von beigemengtem Nickeleisen herrührt, weil die sorgfältige Prüfung der Substanz mit der Lupe und dem Magnet lehrte, dass nur einige wenige metallische Partikel darin enthalten waren, und, ein Nickeleisen mit 8 p.C. Nickel vorausgesetzt, 20—24 p.C. desselben beigemengt sein müssten.

Nur ein einziges Vorkommen von nickelhaltigem Eisensulfuret ist unter den tellurischen Mineralien bis jetzt bekannt, nämlich der von Scheerer als oktaëdrisch spaltbar beschriebene Eisennickelkies aus Norwegen, der aus 1 At. Nickelsulfuret und 2 At. Eisensulfuret besteht.

Ich habe *das specifische Gewicht* aller in dieser Arbeit untersuchten Substanzen bestimmt, und in einer Tabelle zusammengestellt, woraus sich auch für die Schwefelverbindungen des Eisens die sonst schon bekannte Thatsache er-

giebt, dass die Dichte einer Verbindung von den relativen Mengen der Bestandtheile abhängig ist.

Tabelle I.

Analysen von Magnetkies.

B. Gehalt an Eisen.

B. Gehalt an Schwefel, indirect bestimmt.

C. Schwefel, zur Bildung von Eisensulfuret erforderlich.

D. Schwefel, den der M. mehr enthält als das Sulfuret; also B—C.

E. Gewichtsverlust in Wasserstoff, theoretisch = D.

A. Nickelfreier Magnetkies.

	A.	B.	C.	D.	E.
1. Bodenmais. H. Rose	61,56	38,44	35,18	3,26	
Schaffgotsch	61,15	38,85	34,94	3,91	3,36
	61,19	38,81	34,96	3,95	
R.	60,66	39,34	34,66	4,68	4,67
2. Brasilien. Plattner	60,20	39,80	34,40	5,40	4,92
3. Fahlun. Plattner	60,29	39,71	34,35	5,36	4,72
4. Treseburg. Stromeyer	59,29	40,71	33,88	6,83	
R.	59,21	40,79	33,83	6,96	6,75
5. Harzburg. R.	60,00	40,00	34,29	5,71	3,99
	60,83	39,17	34,76	4,41	
6. Trumbull. R.	61,03	38,97	34,87	4,10	5,04
7. Xalastoc. R.	61,30	38,70	35,03	3,57	3,87
8. Fundort unbekannt. R.	60,10	39,90	34,34	5,56	5,05

B. Nickelhaltiger Magnetkies.

1. Klefva. Berzelius	61,90*)	38,10	35,31	2,79	3,75
2. Modum. Scheerer	59,56	40,44	33,98	6,46	
3. Pennsylvanien. R.	61,41	38,59	34,97	3,62	5,36
4. Horbach. R.	59,82	40,18	34,11	6,07	5,56
5. Hilsen. R.	59,73	40,27	34,06	6,21	6,65
6. Krystallisirt. R.	59,75	40,25	34,08	6,17	6,19

*) *Einschliesslich* des oben angegebenen Nickelgehalts.

Tabelle II.

Specifisches Gewicht der Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen (Nickel).

Bisulfuret, FeS_2		
a) Schwefelkies	5,0—5,2	
b) Speerkies	4,85—4,88	
Sesquisulfuret Fe_2S_3 durch Erhitzen von FeS mit Schwefel	4,41	R.
Magnetkies:		
a) nickelfreier:		
Kongsberg, krystallisirt	4,584	Kenngott.
Fundort unbekannt, krystallisirt	4,623	G. Rose.
Bodenmais	4,546	Schaffgotsch.
Treseburg	4,513	R.
Harzburg	4,580	R.
Trumbull	4,640	R.
Xalastoc	4,564	R.
b) nickelhaltiger:		
Klefva	4,674	Berzelius.
Pennsylvanien	4,543	R.
Horbach	4,70	R.
Hilsen	4,577	R.
Fundort unbekannt, krystallisirt	4,609	R.
Fe_3S_9, durch Glühen von Schwefelkies	4,494	R.
Sulfuret, FeS:		
a) meteorisches (Troilit):		
Knoxville	4,75	Smith.
Seeläsgen	4,787	R.
Sevier County	4,817	R.*)
b) tellurisches nickelhaltiges (Eisennickelkies)	4,60	Scheerer.

*) Das Schwefeleisen aus dem Meteorstein von Parnallee soll nach Haidinger nur 4,52 wiegen. Danach wäre es Magnetkies. Dennoch soll es nach Wöhler Eisensulfuret sein.

c) künstlich dargestelltes:

α) durch Glühen von Schwefelkies in Wasserstoff	4,668—4,726 G. Rose.
	4,694 R.
β) aus Eisen und Schwefel	4,790 R.

LXIV.

Ueber die natürlichen Verbindungen von Bleioxyd und Vanadinsäure.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Acad. Jan. 1864.)

Dasjenige Mineral, in welchem Del Rio das Vanadin zuerst gefunden hat, ist zugleich das am besten bekannte, weil es im krystallisirten Zustande, mithin rein vorkommt. Diess gilt von dem Vanadinerz oder Vanadinit von Zimapan in Mexiko und von dem angeblich aus der Grafschaft Wicklow in Irland stammenden, ganz vorzüglich aber von dem von Beresow bei Katharinenburg und von Windischkappel in Kärnthen.

Vor dreissig Jahren fand G. Rose*), dass die grünen Krystalle von Pyromorphit, welche auf den Goldgruben von Beresow vorkommen, von ebenso gestalteten braunen Krystallen begleitet werden, welche vor dem Löthrohr die Reactionen der Vanadinsäure und, in Salpetersäure aufgelöst, die des Chlors geben, und also Vanadinbleierz sind.

Die Entdeckung des deutschen Vanadinerzes gebührt dem Custos des kärnthnerischen Landesmuseums, Canaval, welcher es an der Obir auf Klüften und Nestern im

*) Pogg. Ann. XXIX, 455.

Kalkstein fand, einem Gestein, welches durch seine Bleiglanzlager (bei Bleiberg) und das mit diesen verknüpfte Vorkommen des molybdänsauren Bleioxyds oder Gelbbleierzes, nämlich zu Bleiberg und an dem nördlichen Abhange der Zugspitze in Bayern (bei Garmisch unweit Partenkirchen) bekannt ist.

Die Güte des Entdeckers setzte mich im Jahre 1856 in den Stand, die Form und die Zusammensetzung des Vanadinbleierzes von Windischkappel näher zu untersuchen*), was um so interessanter sein musste, als alle übrigen Vorkommen keine genauere Bestimmung der Krystallform erlaubten, weil die Krystalle, wie z. B. die von Beresow, nur Combinationen eines sechsseitigen Prismas mit der Endfläche sind. An den Krystallen aus Kärnthen fand ich drei Dihexaëder, von denen zwei auf die Flächen des sechsseitigen Prismas aufgesetzt sind. Geht man von dem oberen herrschenden aus, so ist das untere das zweifach schärfere, und das dritte, welches zweiter Ordnung ist und zugleich die Endkanten des schärferen abstumpft, ist dann das erstere stumpfere desselben und steht zu dem Hauptdihexaëder in derselben Beziehung, wie die Rhombenflächen des Quarzes zu dessen gewöhnlicher sechsflächiger Zuspitzung.

Meine Messungen dieser Krystalle haben gezeigt, dass sie mit denen des Pyromorphits, Mimetesits und Apatits übereinstimmen, und diess ist auch von Schabus bestätigt worden**).

Die chemische Zusammensetzung des Vanadinbleierzes von Kärnthen ergab, dass es eine Verbindung von 1 Atom Chlorblei und 3 At. drittel vanadinsauren Bleioxyds ist. Dasselbe Resultat folgt aber auch aus der früheren Analyse des Erzes von Zimapan von Berzelius und der späteren desjenigen von Beresow von Struve.

Es ist also bewiesen, dass Vanadinit, Pyromorphit, Mimetesit und Apatit eine isomorphe Gruppe bilden, aber obwohl alle Glieder derselben aus 1 At. Chlormetall von

*) Pogg. Ann. XCVIII, 249.

**) Ebendas. C, 297.

Blei oder Calcium und 3 At. drittel phosphor-, arsenik- oder vanadinsaurem Salz von Bleioxyd oder Kalk bestehen, so tritt doch der Unterschied hervor, dass die Vanadinsäure 3 At. Sauerstoff, die Arsenik- und Phosphorsäure aber 5 At. Sauerstoff enthält.

Die Isomorphie des Vanadinits mit den anderen genannten Mineralien ist aber nicht blos eine scheinbare, sondern eine wirkliche, ja der kärnthnerische ist sogar eine isomorphe Mischung der Vanadinverbindung und der Phosphorverbindung (des Pyromorphits), weil die durchsichtigen Krystalle 0,95 p.C. Phosphorsäure enthalten, welche in Form von 6 p.C. Pyromorphit als isomorphe Beimischung vorhanden ist, so dass auf 1 At. desselben 15 At. der reinen Vanadinverbindung kommen.

Das Vanadinbleierz von Beresow ist dadurch interessant, dass es in Gesellschaft von Pyromorphit vorkommt, und dass der Kern mancher Krystalle aus letzterem, die Hülle aus Vanadinbleierz besteht, welche sich durch die Farbe leicht unterscheiden lassen. Koksch arow*) sieht hierin eine Pseudomorphose, und nimmt an, der ursprüngliche Pyromorphit sei allmählich in Vanadinit verwandelt. Wäre diess wirklich der Fall, so hätte man es hier mit einer ganz neuen Art von Pseudomorphosen zu thun; denn während der Begriff einer Pseudomorphose wesentlich darin liegt, dass Form und Inhalt im Widerspruch stehen, ist diess hier durchaus nicht der Fall. Die Form des Vanadinits ist auch die des Pyromorphits. Die Form der ursprünglichen Substanz wäre also zugleich die des Umwandlungsproducts.

Der Ansicht Koksch arow's kann ich nicht beitreten. Pseudomorphosen gehen aus chemischen Veränderungen hervor, welche in der Aufnahme von Wasser, Sauerstoff, Kohlensäure, in dem Verlust der beiden ersteren, oder in der Wechselzersetzung bestehen, welche die in den Gewässern aufgelösten Salze auf die längst gebildeten und oft krystallisirten Verbindungen ausüben. Das Product dieser Zersetzung, welches den Raum der früheren Verbindung er-

*) Dessen Mineralogie Russlands II, 327.

füllt, ist ein *Niederschlag*, d. h. ein Körper, der schwerer löslich als jene und überhaupt ein Körper anderer Art ist. Bleiglanz verwandelt sich in Weissbleierz, Bleivitriol, Gelbbleierz, Pyromorphit und Mimetesit, und nach Heddle zu Leadhills in Vanadinit, und die Verwandlung von Weissbleierz in Bleivitriol oder Pyromorphit, gleich wie die von Witherit in Schwerspath erklären sich leicht. Gegenüber solchen Zersetzungserscheinungen würde die Verwandlung von Pyromorphit in Vanadinit doch jedenfalls das Eigenthümliche haben, dass das Zersetzungsproduct in Form und Zusammensetzung mit dem Körper, aus dem es entstand, so ausserordentliche Aehnlichkeit besitzt.

Schon G. Rose vermuthete die Isomorphie beider Mineralien, konnte sie indessen an dem Vorkommen von Beresow nicht nachweisen, da die dortigen, wie schon gesagt, keine Dihexaëderflächen besitzen.

Ich habe bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über den Turmalin gezeigt, dass zwei isomorphe, aber stöchiometrisch verschiedene Verbindungen, in regelmässiger Verwachsung mit einander vorkommen. Bekannt ist, das Krystalle von grünem Turmalin einen Kern von rothem haben, und umgekehrt. Der grüne Turmalin, mit dem spec. Gew. von 3,07—3,10, enthält 3—6 p.C. Eisenoxyd, der rothe, dessen spec. Gew. nur 3,02 ist, ist eisenfrei. Jener hat das Sauerstoffverhältniss 1 : 9 : 12, dieser das von 1 : 12 : 15 für die Monoxyde, die Sesquioxyde und die beiden Säuren.

Es liegt nahe, das Zusammenvorkommen von Pyromorphit und Vanadinit in gleicher Art aufzufassen. Beide kennt man in ursprünglichen Krystallen, und diese haben eine und dieselbe Form. Beide verwachsen daher mit einander, trotzdem Phosphorsäure und Vanadinsäure stöchiometrisch nicht gleich sind. Struve hat gerade so, wie ich es bei den obenerwähnten Turmalinen von Paris und Chesterfield thun konnte, an den Krystallen von Beresow durch leichte Hammerschläge eine Trennung beider Mineralien erlangt, und ich halte diesen Umstand für eine Stütze meiner Ansicht, dass hier keine Pseudomorphose vorliegt.

Man hat vielfach gemeint, die Vanadinsäure müsse 5 At. Sauerstoff enthalten, gleich der Phosphor- und Arse-

niksäure, weil man von der Ansicht ausging, die Isomorphie habe ihren Grund in der analogen Constitution der Körper. Ohne hier weiter darauf einzugehen, dass Gleichheit der Mischung und der Form keineswegs in dem Verhältniss von Grund und Folge stehen, sondern nur häufig coordinirte Erscheinungen sind, will ich hier blos die Deutung zurückweisen, die Kenngott*) meiner Analyse des Vanadinits von Kärnthen zu geben versucht hat. Derselbe behauptet nämlich, dass die von mir angegebene Berechnung und Formel den Thatsachen nicht entsprechen.

Jeder weiss, dass Vanadinsäure sich direct nicht genau bestimmen lässt, dass ein Theil in der Flüssigkeit bleibt, aus welcher das vanadinsaure Ammoniak ausgeschieden wurde. Ich habe diess auch bei meiner Analyse des Vanadinbleierzes bemerkt und angeführt, bei der Berechnung aber das Fehlende, nämlich 3,2 p.C., für Vanadinsäure genommen. Es ist aber eben so klar, dass auch die Bestimmung des Bleis in solchen Verbindungen keine absolut genaue ist, dass es namentlich nicht immer gelingt, dieses Metall als Chlorblei durch Alkohol vollkommen zu scheiden**). Es konnte nicht gemeint sein, der Verlust von 3,2 p.C. bestehe nothwendig allein in Vanadinsäure; er musste bei der Berechnung jedoch als solche gelten, weil es kein Mittel gab, den Gehalt an Blei, Chlor und Phosphorsäure zu corrigiren.

Der Sauerstoff des Bleioxyds, welches an Vanadinsäure gebunden ist, beträgt 4,67. Nun enthalten die *gefundenen* 17,41 Vanadinsäure 4,52 Sauerstoff, und die aus dem Verlust *berechneten* 20,62 p.C. sind = 5,35 Sauerstoff. Es ist aber

$$\left.\begin{array}{l} 4{,}67 : 4{,}52 = 1 : 0{,}97 \\ 4{,}67 : 5{,}35 = 1 : 1{,}14 \end{array}\right\} \text{ statt } 1 : 1$$

d. h. die *gefundene* Menge war zu klein: es hatte ein Verlust statt, die *berechnete* aber ist zu gross: der Verlust besteht eben nicht blos in der Säure, sondern auch in etwas Blei.

Kenngott hat die für den Analytiker unerwartete

---

*) Pogg. Ann. XCIX, 95.

**) S. weiter unten die Analyse des Eusynchits.

Entdeckung gemacht, dass derselbe einen Stoff genau bestimmt habe, trotz seiner eigenen Versicherung, es sei ihm diess nicht möglich gewesen. Ich glaube, jeder Analytiker wird eine solche unberufene Correction seiner Arbeiten zurückweisen. Die hier erwähnte hat ihrem Verf. nur dazu gedient, darauf die ganz unstatthafte Hypothese zu gründen, dass das Vanadinbleierz eine höhere Oxydationsstufe des Vanadins, eine Säure mit 5 At. Sauerstoff enthalte, dass dadurch die Isomorphie mit der Apatitgruppe und der Verlust in der Analyse bedingt sei. Es ist kaum nöthig, daran zu erinnern, dass beim Behandeln von Vanadinbleierz mit Salpetersäure sich ein Theil der gewöhnlichen bekannten Vanadinsäure, und zwar ohne Gasentwickelung ausscheidet. Kenngott hätte auch diese Beobachtung in meiner Abhandlung finden können.

Es kann natürlich nur die Frage sein, ob die Vanadinsäure nicht 5 At. Sauerstoff enthält.

Hiergegen spricht zuvörderst die Isomorphie der Vanadinsäure mit der Molybdän- und Wolframsäure, welche von A. Nordenskiöld nachgewiesen ist, und welche sich wahrscheinlich auch auf die Verbindungen überträgt, denn ich fand in dem Gelbbleierz von Bleiberg etwas Vanadin, und letzteres begleitet das Molybdän in gewissen krystallisirten Hüttenproducten (Ofensauen des Kupferschieferprocesses).

Vor allem aber sprechen die Sauerstoffmultiplen der Oxyde des Vanadins gegen die Annahme von 5 At. in der Säure. Berzelius fand, dass letztere bei der Reduction in Wasserstoff 82,7 p.C. des niedrigsten schwarzen Oxyds hinterlässt; ich habe 81,23 p.C. erhalten, und Czudnowicz*) erhielt neuerlich im Mittel 83,16 p.C. Berzelius hatte im Vanadinoxyd $\frac{2}{3}$, und in jenem schwarzen Oxyde, welches er Suboxyd nannte, $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs der Säure, gefunden, so dass die Sauerstoffmultiplen beim Vanadin = 1 : 2 : 3 sind. Auch wenn sich bestätigt, was Czudnowicz gefunden hat, dass das Oxyd und das Suboxyd von Berzelius identisch sind, und dass die Basis der grünen

*) *Pogg.* Ann. CXX, 17.

Vanadinauflösungen ein selbstständiges Sesquioxyd ist, so wird die Sauerstoffreihe = 1 : 1½ : 3, gleichwie beim Chrom u. s. w., nicht aber wie beim Phosphor, Arsenik, Antimon etc.

Ausser dem Vanadinbleierz giebt es noch mehrere Mineralien, die Vanadinsäure und Bleioxyd enthalten, nämlich Descloizit, Vanadit, Dechenit, Aräoxen und Eusynchit.

Der *Descloizit* Damour's und der *Vanadit* Zippe's haben eine und dieselbe Krystallform; sie sind zweigliedrig. Jener kommt in den La Platastaaten, dieser in Kärnthen am Berge Obir, also in der Nähe des Vanadinits vor*). Wir wollen den Namen Descloizit für diese Verbindung beibehalten, deren Zusammensetzung leider noch nicht sicher ermittelt ist. Denn Tschermak fand in dem D. aus Kärnthen 54,3 p.C. Bleioxyd, und eine *Spur* Zinkoxyd, so dass er *einfach* vanadinsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{V}$, wäre, wenn das Fehlende wirklich nur in Vanadinsäure besteht (berechnet: 54,68 Bleioxyd, 45,32 Vanadinsäure). Der von Damour untersuchte Descloizit aus Südamerika ist freilich unrein, denn er enthält die Oxyde von Eisen und Mangan, so wie Wasser, nebst Zink- und Kupferoxyd. Allein so viel ist klar, dass diese Abänderung in keinem Fall einfachvanadinsaures Bleioxyd sein kann, denn alsdann würde gerade die Hälfte des Bleioxyds, sowie Zink- und Kupferoxyd unverbunden bleiben. Die Analyse giebt also *halb* vanadinsaures Bleioxyd, $\dot{P}b_2\ddot{V}$. Wie man hieraus sieht, liegt ein Widerspruch in den Angaben Tschermak's und Damour's, der nur durch eine neue Analyse gelöst werden kann.

Der *Dechenit* und der *Aräoxen* stammen von einem und demselben Fundort, dem Lauterthale in Rheinbayern. Jener wurde von Krantz aufgefunden und von Bergemann, dieser von v. Kobell und Bergemann analysirt; beide stimmen in ihren äusseren Eigenschaften der Art überein, dass man sie für eine und dieselbe Substanz halten möchte, und dasselbe gilt von dem von Fischer beschriebenen

*) *Er wurde von Schrauf gefunden.*

Eusynchit von Hofsgrund bei Freiburg im Breisgau*). Dabei weichen aber die Analysen qualitativ und quantitativ von einander sehr ab.

	Dechenit nach Bergemann.		Aräoxen nach v. Kobell.	Bergemann.	Eusynchit nach Nessler.
Vanadinsäure	46,10—49,27			17,04	45,12
Bleioxyd	53,17—50,57		48,7	53,26	55,70
Zinkoxyd	—	—	16,3	18,36	—
Arseniksäure	—	—		10,66	—
	99,28	99,84		99,32	100,82

Hiernach wären Dechenit und Eusynchit *einfach* vanadinsaures Bleioxyd, Aräoxen aber eine isomorphe Mischung von *drittel* vanadinsaurem und *drittel* arseniksaurem Blei- und Zinkoxyd.

Kürzlich wurde mir durch den Entdecker des Eusynchits, Herrn Prof. Fischer in Freiburg, Gelegenheit geboten, das Mineral selbst zu untersuchen, und ich habe allerdings mich überzeugen können, dass die Analyse Nessler's ganz unrichtig ist. Der Beschreibung des Eusynchits habe ich nichts hinzuzufügen; sein spec. Gew. fand ich = 5,596 (wobei auf beigemengten Quarz Rücksicht genommen ist).

Das Mineral wurde in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit wiederholt zugesetzter Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Nach Abscheidung des Chlorbleis durch Alkohol wurde die blaue Flüssigkeit erhitzt und hierauf mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat behandelt. Obwohl letzteres im Ueberschuss angewandt und das Ganze stark digerirt wurde, war der Niederschlag von Schwefelzink stark vanadinhaltig. Er löste sich in Chlorwasserstoffsäure bis auf kleine Mengen Schwefelblei und Schwefelkupfer auf, und kohlensaures Natron fällte in der Siedhitze ein noch immer vanadinhaltiges Zinkoxyd, welches erst durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter, Auslaugen, Wiederauflösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit kohlensaurem Natron vanadinfrei erhalten wurde.

*) Auch ein auf Gelbbleierz vorkommendes Mineral von Phoenixville scheint hierher zu gehören.

Die überschüssiges Ammoniumsulfhydrat enthaltende Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, mit etwas schwefliger Säure erwärmt und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es fiel ein wenig Schwefelarsenik, welches in arseniksaure Ammoniak-Magnesia verwandelt wurde. Das vanadinhaltige Filtrat gab dann mit Ammoniak und Magnesiamischung einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure aus mindestens drei verschiedenen Flüssigkeiten hätte keine Genauigkeit gewährt.

2,911 Grm. Eusynchit gaben auf diese Art 2,081 Chlorblei und 0,01 Schwefelblei; 0,46 Zinkoxyd, 0,02 Kupferoxyd, 0,024 arseniksaure und 0,052 phosphorsaure Magnesia. Oder in 100 Th.:

		Sauerstoff.		
Arseniksäure	0,50	0,17		
Phosphorsäure	1,14	0,64	0,81	7,09
Vanadinsäure	(24,22)		6,28	
Bleioxyd	57,66	4,13		
Zinkoxyd	15,80	3,12	7,39	
Kupferoxyd	0,68	0,14		
	100			

Nimmt man Arsenik- und Phosphorsäure als drittel arsenik- und phosphorsaures Bleioxyd an, so gehören dazu 6,77 Bleioxyd = 0,486 Sauerstoff, und es bleiben 50,89 Bleioxyd, welche nebst dem Zink- und Kupferoxyd 6,904 Sauerstoff enthalten. Diese verhalten sich zum Sauerstoff der Vanadinsäure = 1 : 0,9, d. h. fast = 1 : 1.

Da ferner der Sauerstoff von Zink- und Bleioxyd = 3 : 4, so ist das Mineral *drittel* vanadinsaures Blei- und Zinkoxyd, mit *drittel* phosphor- und arseniksaurem Blei- und Zinkoxyd in isomorpher Mischung, in der Menge, dass etwa 15 At. der Vanadate auf 1 At. der Phosphate und Arseniate kommen,

$$\left.\begin{matrix}\frac{4}{7}\dot{\mathrm{Pb}}\\ \frac{3}{7}\dot{\mathrm{Zn}}\end{matrix}\right\}_3 \left\{\begin{matrix}\frac{4}{5}\ddot{\mathrm{P}}\\ \frac{1}{5}\ddot{\mathrm{As}}\end{matrix}\right. + 15.\left.\begin{matrix}\frac{4}{7}\dot{\mathrm{Pb}}\\ \frac{3}{7}\dot{\mathrm{Zn}}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{\mathrm{V}}.$$

Man könnte andererseits davon ausgehen, dass beide *Salze gleichviel Sauerstoff* in der Säure und Basis enthalten,

dass das Phosphat also $= \dot{R}_5\ddot{\dot{P}}$ sei. Unter dieser Voraussetzung würde die Formel eine kleine Aenderung erfahren,

$$\left.\begin{matrix}\frac{4}{7}\dot{Pb}\\ \frac{3}{7}\dot{Zn}\end{matrix}\right\}_5 \left\{\begin{matrix}\frac{4}{5}\ddot{\dot{P}}\\ \frac{1}{5}\ddot{\dot{A}}s\end{matrix}\right. + 18.\left.\begin{matrix}\frac{4}{7}\dot{Pb}\\ \frac{3}{7}\dot{Zn}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{\dot{V}}.$$

Doch halte ich nach dem was im Vorhergehenden über die Stellung des Vanadinbleierzes in der Apatitgruppe gesagt wurde, diese letztere Ansicht für weniger wahrscheinlich*).

Der sogenannte Aräoxen würde nach Bergemann's Analyse eine ganz ähnliche Mischung sein, jedoch frei von Phosphorsäure, um so reicher aber an Arsenikäsäure, deren Sauerstoff $= \frac{5}{6}$ von dem der Vanadinsäure ist; also

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Pb}\\ \frac{1}{2}\dot{Zn}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{\dot{A}}s + 2.\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Pb}\\ \frac{1}{2}\dot{Zn}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{\dot{V}},$$

oder

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Pb}\\ \frac{1}{2}\dot{Zn}\end{matrix}\right\}_5 \ddot{\dot{A}}s + 2.\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Pb}\\ \frac{1}{2}\dot{Zn}\end{matrix}\right\}_2 \ddot{\dot{V}}.$$

Im ersten Fall wäre der Sauerstoff der Basen und der Säuren = 1 : 1,22, im letzten = 1 : 1. Die Analyse gab 1 : 1,09.

Was nun den Dechenit betrifft, so bleibt es immer auffallend, dass dieses den vorigen so ähnliche und mit ihnen zum Theil zusammen vorkommende Mineral eine ganz abweichende Zusammensetzung haben sollte. Zwar hat er das specifische Gewicht des Descloizits (5,81—5,83), welches grösser ist als das des Eusynchits oder Aräoxens (5,53—5,59), allein die Analyse verdient eine Wiederholung, da man aus gewissen Erscheinungen bei derselben den Schluss ziehen könnte, dass die von Bergemann abgeschiedene Vanadinsäure zinkhaltig gewesen wäre. Allerdings verwahrt sich derselbe in einer an mich gerichteten brieflichen Mittheilung gegen diese Unterstellung, und bemerkt, der Dechenit sei äusserst selten im Vergleich zu dem mit

*) Nachdem ich meine Untersuchung des E. beendigt hatte, erschien auch eine solche von Czudnowicz, welcher das spec. Gew. bis 5,53 und die Zusammensetzung ebenfalls als die eines Drittel-Vanadats von Blei- und Zinkoxyd fand. (A. a. O.)

ihm vorkommenden Aräoxen, dessen Zusammensetzung ihm die eines Gemenges zu sein scheint.

Immer bleibt es bemerkenswerth, dass der Gehalt an Bleioxyd im Descloizit, im Dechenit, im Aräoxen und im Eusynchit von Tschermak, Bergemann, Nessler, von mir und von Czudnowicz fast gleich gefunden wurde, während die Analysen im ersten, zweiten und vierten kein Zink, oder im dritten und vierten 16—18 p.C. Zinkoxyd angeben.

LXV.

Hat die Kieselsäure die Zusammensetzung SiO_2 oder SiO_3?*)

Von

Th. Scheerer.

Die Kieselsäure spielt eine der wichtigsten Rollen im chemischen Haushalte der Natur. Ihre chemische Kraft ist es vorzugsweise, welche die starre Masse unseres Erdkörpers zu einer hinreichend widerstandsfähigen macht, welche Alkalien und gewisse andere Basen chemisch gebunden hält und im Laufe der Jahrhunderte nicht mehr von ihnen herausgiebt, als zur Nahrung der Pflanzen erfordert wird. Dass eine so überaus verbreitete und vom Schöpfer mit so wesentlichen Functionen begabte Säure hinsichtlich ihrer atomistischen Constitution noch immer nicht zweifellos erforscht zu sein scheint, könnte man als blâme für die Chemiker ansehen. Allein wir dürfen nicht unberücksichtigt lassen, dass diese Erforschung bei der Kieselsäure unleugbar mit ganz eigenthümlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

*) Einer vorläufigen Behandlung unterzog ich diesen Gegenstand bereits in der Leopoldina (amtlichem Organ d. Kais. Leop.-Carol. deutschen Acad. d. Naturforscher) Jahrgang 1864, Heft IV, p. 69. Doch blieben dabei einige Thatsachen unberücksichtigt, welche im *vorliegenden Aufsatze gebührende* Würdigung finden.

Möge man aus dem Folgenden beurtheilen, ob es gelungen ist, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Das Wünschenswerthe einer solchen Ueberwindung wird namentlich allen Chemikern, Mineralogen, Geognosten und Metallurgen einleuchten, die sich mit der Kieselsäure und ihren Verbindungen so vielfach zu beschäftigen haben, und denen gar mancherlei Unbequemlichkeiten aus dem Zwiespalte der Meinungen erwachsen, der in Betreff der chemischen Constitution dieser Säure besteht.

Die Thatsachen, aus welchen man auf die atomistische Constitution einer Sauerstoffsäure schliesst, sind in der Regel rein *chemischer* Art; doch können auch solche in Betracht kommen, welche mehr oder weniger als *physikalische* bezeichnet werden müssen. Zu letzteren gehören die auf Isomorphie, Atomwärme, Atomvolum, Dampfdichte u. s. w. beruhenden Verhältnisse. Da die ersteren hierbei unzweifelhaft ein sichereres Anhalten gewähren als die letzteren, so pflegt man die — nur zu oft mit Ausnahmen behafteten — physikalischen Thatsachen erst dann zu berücksichtigen, wenn es an betreffenden chemischen mangelt.

So ergiebt sich z. B. die atomistische Constitution der Schwefelsäure aus folgenden chemischen Thatsachen:

I. Schwefelsäure und Kali, KO, bilden ein neutrales Salz, in welchem der Sauerstoff der Schwefelsäure 3 Mal so viel beträgt als der des Kalis. Diess führt zur atomistischen Zusammensetzung dieses Salzes $KO.SO_3$.

II. Schwefel und Sauerstoff können sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden. Die Sauerstoffmengen, mit welchen 1 Atom (oder Aequivalent) Schwefel in der unterschwefligen, schwefligen und Schwefelsäure verbunden ist, verhalten sich wie 1:2:3. Hiernach sind die entsprechenden Zusammensetzungen dieser Säuren = SO, SO_2 und SO_3 oder Multipla dieser Verhältnisse.

Aus beiden diesen Daten lässt sich also übereinstimmend auf eine atomistische Constitution der Schwefelsäure $= SO_3$ schliessen. Die Möglichkeit, dass in derselben nicht 1 Atom, sondern ein Doppelatom Schwefel enthalten sein

könne, wird durch andere Umstände ausgeschlossen, deren Erörterung uns hier zu weit führen würde.

Wären früher analoge Thatsachen wie I. und II. in in Betreff der Kieselsäure bekannt gewesen, so hätte es niemals einem Zweifel unterlegen, dass auch diese Säure eine atomistische Constitution, $= SiO_3$ besitze. Aber solche Thatsachen kannte man nicht; weder ein für sich auftretendes, dem schwefelsauren Kali analoges Salz, noch eine andere Oxydationsstufe des Siliciums als die Kieselsäure. Berzelius*), welcher die atomistische Zusammensetzung dieser Säure einer eingehenden und gründlichen Prüfung unterwarf, musste von anderen chemischen Anhaltspunkten ausgehen. Mit Recht stellte er hierbei den Feldspath (Orthoklas und Albit), als das verbreitetste und wichtigste aller natürlich vorkommenden Silicate, in den Vordergrund. Die Zusammensetzung desselben ergiebt sich, bei Annahme der Kieselsäure $= SiO_3$, ebenso einfach als naturgemäss: $\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$ d. h. gleich einem Doppelsalz aus 1 At. *neutralem* kieselsauren Alkali und 1 At. *neutraler* kieselsaurer Thonerde. „Wollte man aber," sagt Berzelius (L. c. S. 1201), „in der Kieselsäure 2 At Sauerstoff annehmen, so wäre das Thonerdesalz im Feldspath aus 1 At. Thonerde und $4\frac{1}{2}$ At. Kieselsäure zusammengesetzt, eine Zusammensetzungsweise, die unmöglich ist, oder aus 2 At. Thonerde und 9 At. Kieselsäure, eine Zusammensetzungsweise, die man ungereimt nennen müsste."

L. Gmelin, welcher den Glauben hegte, dass die Kieselsäure $= SiO_2$ sei, suchte diese von Berzelius im Feldspath aufgestellte Klippe dadurch zu umschiffen, dass er die Feldspathformel folgendermassen construirte:

$$\dot{R}\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l\ddot{S}i_3 \quad (1)$$

wonach 1 At. eines *dreifach sauren* kieselsauren Alkalis mit 1 At. *neutraler* kieselsaurer Thonerde vereint sein müsste. Sicherlich kann man diesen Umschiffungsversuch keinen glücklichen nennen. Die Kohlensäure, $\ddot{C}$, mit welcher man die Kieselsäure parallelisiren möchte, giebt uns kein Beispiel

*) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., III, 1200—1204.

einer so ausserordentlich sauren Verbindung $\dot{R}\ddot{C}_3$. Wenn diese aber auch bei der Kieselsäure existirte, so wäre es höchst unwahrscheinlich, dass sie im Feldspath neben *neutraler* kieselsaurer Thonerde auftreten könnte.

Wie sehr diejenigen Chemiker, welche 2 At. Sauerstoff in der Kieselsäure annahmen, sich bemühten, eine dieser Annahme gemässe plausible Deutung der Feldspath-Zusammensetzung ausfindig zu machen, geht daraus hervor, dass sie uns ausser der Formel (1) noch folgende zwei zur Auswahl hinstellten.*)

$$\dot{R}\ddot{S}i_2 + \ddot{A}l\ddot{S}i_4 \quad (2)$$

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l_2\ddot{S}i_9 \quad (3)$$

Die Formel (2) — deren Aufstellung, wie die der Formel (1), Berzelius nicht für möglich gehalten zu haben scheint — enthält ein *Doppel*-Silicat neben einem *Vier-Drittel*-Silicat. Auf Formel (3) bezieht sich der obige Ausspruch von Berzelius. Der geringe Grad von Wahrscheinlichkeit, den alle diese Formeln an sich tragen, konnte keinen bezeichnenderen Ausdruck finden, als derselbe sich durch die Unentschiedenheit ausspricht, welche in dieser Aufstellung von *drei* Formeln liegt.

In Betracht dieser Umstände erscheint es gerechtfertigt, dass Berzelius jener älteren Ansicht, nach welcher 3 At. Sauerstoff in der Kieselsäure vorhanden sind, treu blieb. Er liess hierbei gewisse physikalische Thatsachen, die man zu Gunsten der anderen Ansicht angeführt hatte, nicht unbeachtet; allein er wies nach, dass man sich hinsichtlich der daraus abgeleiteten Schlüsse auf allzu unsicherem Boden befände.**)

Zugleich möge hierbei auf eine andere Ungereimtheit aufmerksam gemacht werden, welche sich bei der Deutung der chemischen Constitution der Feldspathe nach der Zwei-Atomentheorie***) ergiebt, während nach der Drei-Atomenthorie Orthoklas und Albit, als *neutrale* Silicate, diejenigen

*) Rammelsberg's Handb. d. Mineralchemie, p. 626 u. 627.

**) L. c. S. 1202.

***) So möge kurzweg die Ansicht bezeichnet werden, nach welcher 2 At. Sauerstoff in der Kieselsäure vorhanden.

Feldspäthe sind, welche die einfachst mögliche chemische Constitution besitzen, wird diese Rolle, nach der Zwei-Atomtheorie dem Andesin

$$\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$$

zuertheilt. Letzterer ist jedenfalls, im Vergleich mit Orthoklas und Albit, ein äusserst sparsam vorkommendes Mineral, dessen Existenz von einigen Mineralogen sogar in Frage gestellt wird. Gewiss aber ist es im hohen Grade unwahrscheinlich, dass gerade der Feldspath von der einfachsten chemischen Constitution als ein so wenig verbreiteter, ja zweifelhafter auftreten sollte. Zufolge der Drei-Atomentheorie dagegen erhalten Orthoklas und Albit sowohl die Rolle des einfachst zusammengesetzten als die des verbreitetsten Feldspathes.

Ferner würde, bei Annahme der Formel (1) für Orthoklas und Albit — also bei Annahme eines dreifach kieselsauren Alkalis, $\dot{R}\ddot{S}i_3$ — eine Kluft in der Reihe der Feldspathe entstehen, indem bei keinem Feldspathe ein *zweifach* kieselsaures Alkali, $\dot{R}\ddot{S}i_2$, vorkäme, was doch die gewöhnliche Form der sauren Salze ist. Um diese bedeutungsvolle Kluft zu schliessen, bleibt den Anhängern der Zwei-Atomentheorie kein anderes Mittel übrig, als von ihren zur Auswahl gestellten Formeln (1), (2) und (3) die erste und die letzte zu verwerfen und sich definitiv für die Formel (2) zu erklären. Dass Berzelius diese unberücksichtigt liess, hat wohl ohne Zweifel darin seinen Grund, dass in ihr zwischen Thonerde und Kieselsäure ein Sauerstoff-Verhältniss von 3 : 8 verlangt wird.

Indem nun der Feldspath, wie jeder Vorurtheilsfreie erkennen muss, ein für die Berzelius'sche Ansicht entschieden günstiges Zeugniss ablegt, bemühten sich die Gegner derselben, diese gewichtige Thatsache durch gewisse Gegengewichte zu schwächen. Solche glaubten sie in mehreren Mineralien gefunden zu haben, deren chemische Formeln sich angeblich vereinfachen, wenn man in der Kieselsäure 2 At. statt 3 At. Sauerstoff annimmt. Bei näherer Betrachtung aber reducirt sich diese Vereinfachung wesentlich darauf, dass der Ausdruck $\dot{R}\ddot{S}i$ einfacher sein soll als $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$.

Wenn diess wirklich der Fall wäre — obgleich ein Zweidrittel-Silicat nicht weniger Berechtigung hat als ein neutrales — so wäre dann, in jenem Sinne jedenfalls auch $\dot{R}_2\ddot{S}i_3$ weniger einfach als $\dot{R}\ddot{S}i$.

Aus solchen Verhältnissen kann somit kein Vortheil für die Zwei-Atomentheorie gewonnen werden.

Allein nicht blos bei den Feldspathen, sondern auch bei anderen, fast gleich wichtigen und sehr verbreiteten Mineralien ist diese Theorie auf Widersinnigkeiten gestossen. So z. B. giebt sie uns für Granat und Hornblende die folgenden Formeln, denen die Formeln der anderen Theorie zur Seite gesetzt sind.

	nach der Zwei-Atomenth.		Drei-Atomenth.	
Granat	$3.\dot{R}_2\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\ddot{S}i_3$	(a)	$\dot{R}_3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$	(b)
Hornblende	$6.\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_2\ddot{S}i_3$	(c)	$\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_3\ddot{S}i_2$	(d)

Was zunächst die Granatformel anbelangt, so wird uns von der Zwei-Atomentheorie noch eine zweite, vereinfachte Formel

$$\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + \ddot{A}l\ddot{S}i \quad (a')$$

geboten. Wenn diese auch keinen Vorzug vor Formel (b) verdient, so verdient sie ihn jedenfalls vor (a). Wir wollen nun nach einer anderen Richtung einen Vergleich zwischen den Formeln (a') und (b) anstellen. In der Granatformel (b), wie sie von der Drei-Atomentheorie aufgestellt wird, liegt eine Andeutung zur Erklärung der bekannten Thatsache, dass Magneteisenstein (Spinell u. s. w.) und Granat gleiche Krystallform besitzen; denn der Granat besteht aus $3\dot{R}$, $2\ddot{S}i$ und $1\ddot{A}l$, was sich allgemein durch $3\dot{R}$ und $3\ddot{R}$ ausdrücken lässt, wenn wir dabei Kieselsäure und Thonerde gleiche atomistische Rollen spielen lassen. Vereinfacht wird diess zu $\dot{R}\,\ddot{R}$ also zur Formel des Magneteisensteins. Aus der Granatformel (a') der Zwei-Atomentheorie lässt sich in solcher Weise keine verwandtschaftliche Beziehung zwischen beiden Mineralien herauslesen.

Jetzt zur Hornblendeformel. Diese ist selbst unseren Gegnern so unwahrscheinlich vorgekommen, dass es versucht wurde, sie gänzlich aus dem Wege zu schaffen. Ram-

melsberg*) hat sich bemüht, nachzuweisen, dass es gar keine Mineralspecies Hornblende (Amphibol) gebe, sondern dass dieselbe mit dem Augit identisch sei. Diese eigenthümliche Ansicht in einem besonderen Aufsatze zu widerlegen**), ist mir nicht schwer geworden. Ich glaube sogar kaum, dass es bei der grossen Mehrzahl der Mineralogen einer Widerlegung bedurft hätte.

Eine Theorie, welche an drei so hervorragenden und scharf ausgeprägten Mineralien wie Feldspath, Granat und Hornblende mehr oder weniger Schiffbruch leidet, kann uns kein Vertrauen einflössen. Sie muss mit einem Mangel an Umsicht zu Werke gegangen sein und einen falschen Cours gesteuert haben.

Mit Recht kann man nun fragen, wie denn unter solchen Umständen die Zwei-Atomentheorie überhaupt jemals Boden in der Wissenschaft gewinnen konnte?

Sie konnten sich auf eine, damals allgemein anerkannte, chemische Thatsache berufen, durch welche unläugbar ihre Theorie in ein helleres Licht gestellt wurde als die unsrige. In L. Gmelin's Handbuch†), O. Grahams Lehrbuch††) und anderen Werken der Chemie finden wir nämlich den Satz aufgestellt:

> Kieselsäure, bei ihrem Zusammenschmelzen mit überschüssigem, neutralen kohlensauren Kali (und Natron), treibt so viel Kohlensäure aus, dass der Sauerstoff der Kieselsäure gleich ist dem Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure.

Hiernach bildet sich bei einem solchen Zusammenschmelzen, wenn wir das Resultat im Sinne der Drei-Atomentheorie auslegen, ein *Zweidrittel*-Silicat $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ während nach der Zwei-Atomentheorie ein *neutrases* (einfaches) Silicat $\dot{R}\ddot{S}i$ entsteht. Unstreitig aber ist es wahrscheinlicher, dass

*) Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen von Augit und Hornblende. Pogg. Ann CIII; d. Journ. LXXIII, 418.

**) Pogg. Ann. CV.

†) Handb. d. Chemie, 4. Aufl. II, 355.

††) Lehrbuch d. Chemie, 3. Aufl., II. Band, 2. Abtheilung p. 233 und 320.

bei dieser Sättigung der Kieselsäure mit Kali (und Natron) ein neutrales, als dass hierbei ein Zweidrittel-Silicat gebildet wird. So lange daher diese Thatsache als eine feststehende angesehen wurde, konnte es Manchem zweifelhaft erscheinen, welcher der beiden in Controverse stehenden Theorien er sich zuwenden solle. In einer ausführlichen Arbeit*) die eine grosse Reihe sorgfältiger Untersuchungen umfasst, habe ich aber den Beweis geführt, dass jener Satz mehr Irrthümliches als Wahres in sich schliesst. Aus meinen Untersuchungen ergab sich zunächst: dass *Kali* und *Natron* hierbei ein *verschiedenes* Verhalten zeigen, und dass das Verhalten jedes dieser Alkalien überdiess noch in sehr wesentlichem Grade von der Temperatur bedingt ist.

In Betreff des Kalis fand ich:

1) dass unter Einwirkung der *niedrigsten Temperatur*, bei welcher Kieselsäure und kohlensaures Kali auf einander chemisch wirken, ein Silicat des Kalis gebildet wird, in welchem die Kieselsäure 3 mal so viel Sauerstoff enthält als das Kali, und welches daher, im Sinne der Drei-Atomentheorie, höchst einfach durch $\dot{K}\ddot{S}i$ bezeichnet und als ein *neutrales* Silicat aufgefasst werden muss. Letzteres um so mehr, als darin Kieselsäure und Kali mit der beziehentlich stärksten Verwandtschaft an einander gebunden sind, indem bei jeder grösseren Kalimenge, mit welcher die Kieselsäure durch höhere Temperatur sich zu verbinden gezwungen wird, eine nachweisbare Verminderung dieser Verwandtschaft eintritt; bei jeder kleineren Kalimenge und niedrigster Temperatur aber stets dasselbe Silicat $\dot{K}\ddot{S}i$ entsteht, indem die überschüssige Kieselsäure unverbunden bleibt.
2) dass unter Einwirkung der *höchsten Temperatur*, bei welcher Kieselsäure und kohlensaures Kali ohne beginnende Verflüchtigung des letzteren zusammengeschmolzen werden können, ein anderes Kalisilicat gebildet wird, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure $1\frac{1}{2}$ mal so viel beträgt als der des Kalis und welches sich daher in

*) Wöhler und v. Liebig's Annalen der Chemie, CXVI, p. 129—160.

unserem Sinne durch $\dot{K}_2\ddot{S}i$ bezeichnen und als ein Halb-Silicat auffassen lässt.

Diese beiden Silicate, welche das Minimum und Maximum des unter Umständen mit Kieselsäure verbindbaren Kalis repräsentiren und welche von unserer Drei-Atomentheorie ebenso einfach als naturgemäss durch $\dot{K}\ddot{S}i$ und $\dot{K}_2\ddot{S}i$ ausgedrückt werden, sieht sich die Zwei-Atomentheorie genöthigt in die Gewänder $\dot{K}_2\ddot{S}i_3$ und $\dot{K}_4\ddot{S}i_3$ zu hüllen.

Ein so entschiedenes Ziehen des Kürzeren, zu welchem die Zwei-Atomentheorie hier verurtheilt ist, würde hingereicht haben, derselben ein für allemal die Lust zu fortgesetztem Streite zu benehmen, wenn sie nicht geglaubt hätte, in dem — unter gleichen Umständen — abweichenden Verhalten des Natrons einen nothdürftigen Waffenrest zu finden, um den Streit fortzusetzen. Unter denselben Umständen nämlich, bei welchen die Kalisilicate $\dot{K}\ddot{S}i$ und $\dot{K}_2\ddot{S}i$ gebildet werden, entstehen die Natronsilicate $\dot{N}a_3\ddot{S}i_2$ u. $\dot{N}a_3\ddot{S}i$ und damit sind denn unsere Gegner wieder auf die alte Nothwehr angewiesen: dass

$\dot{N}a\ddot{S}i$ einfacher sein soll als $\dot{N}a_3\ddot{S}i_2$!

Einfacher ist es jedenfalls, aber, unter Berücksichtigung der Verhältnisse keineswegs natürlicher.

Doch wir wollen unsere errungenen Vortheile nicht einmal so weit ausbeuten, als wir dazu berechtigt sein dürften. Unter allen Umständen steht so viel fest, *dass das Verhalten der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali ein anderes ist, als in dem oben angeführten, lange Zeit für wahr gehaltenen Satze angenommen wird, und zwar ein solches: dass dasselbe mindestens nicht zu Gunsten der Zwei-Atomentheorie, sondern eher zu Gunsten der Drei-Atomentheorie spricht.* Hierdurch wird unsern Gegnern nicht allein die wichtigste chemische Thatsache entzogen, die sie gegen uns ins Feld stellten, sondern die Zwei-Atomentheorie verliert zugleich den festen Punkt, von welchem aus sie den Kampf begann. Sowohl der kürzlich zu Leipzig verstorbene Prof. O. B. Kühn als Leop. Gmelin, welche die Haupturheber der Zwei-Atomentheorie sein dürften, gingen hierbei vorzugsweise von jenem irrthümlich angenommenen Satze aus.

Wäre ihnen damals der wahre Sachverhalt hinsichtlich des Verhaltens der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali bekannt gewesen, sie hätten jene Theorie sicherlich niemals aufgestellt und uns viel Mühe und Arbeit erspart!

Noch einige nachträgliche Bemerkungen über das in Rede stehende Verhalten der Kieselsäure zu den kohlensauren Alkalien mögen hier ihren Platz finden. Dass unter denselben Umständen, unter welchen sich 1 Aeq. Kieselsäure mit 1 Aeq. Kali zu $\dot{K}\ddot{S}i$ verbindet, 1 Aeq. Kieselsäure mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. Natron das Silicat $\dot{N}a_3\ddot{S}i_2$ bildet, dass also die Kieselsäure hierbei $1\frac{1}{2}$ mal so viel Natron als Kali aufnimmt, findet seine Erklärung in der verschiedenen Stärke dieser Basen. Von der schwächeren Base Natron wird zur Sättigung der Kieselsäure mehr erfordert als von der stärkeren Base Kali. Ein Silicat $\dot{N}a\ddot{S}i$ existirt sicherlich ebensowohl wie $\dot{K}\ddot{S}i$, nur erfordert seine Bildung eine noch niedrigere Temperatur und — da diese, wenn eine Einwirkung auf *trockenem Wege* erzielt werden soll, nicht möglich ist — ganz andere Umstände; Umstände, wie sie wahrscheinlich bloss auf *nassem Wege* geboten werden können. Da nun die Darstellung eines neutralen Natronsilicates $\dot{N}a\ddot{S}i$, gegenüber dem neutralen Kalisilicate $\dot{K}\ddot{S}i$, immerhin von Interesse ist, indem sie die Wehrkraft unserer Theorie erhöht, so habe ich neuerlich verschiedene Versuche in dieser Richtung angestellt. Obgleich dieselben bisher nicht zu dem gehofften Resultate geführt haben, glaube ich doch meine dabei gesammelten Erfahrungen mittheilen zu müssen.

Um die Entstehung eines Silicates $\dot{N}a\ddot{S}i$ nachzuweisen, liegt nichts näher, als (amorphe) Kieselsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zu kochen und die Menge der dadurch ausgetriebenen Kohlensäure im Verhältniss zur aufgelösten Kieselsäure zu bestimmen. Allein auf diesem, anscheinend einfachen Wege lässt sich, wie ich fand, schwerlich ein genaues Resultat erreichen. Ist nämlich das kohlensaure Natron im grossen Uebermaass vorhanden, so entweicht, trotz aufgelöster Kieselsäure und fortgesetzten Ko-

chens, wenig oder gar keine Kohlensäure, sondern die von der Kieselsäure deplacirte Kohlensäure bleibt — wahrscheinlich eine entsprechende Menge anderthalb kohlensaures Natron bildend — in der Auflösung. Wendet man dagegen eine hinreichend geringe Quantität kohlensaures Natron an, so wird zwar Kohlensäure ausgetrieben, aber nicht die ganze von der Kieselsäure deplacirte Menge. Beschränkt man die Quantität des kohlensauren Natrons noch mehr, so scheidet sich beim Erkalten der Solution gallertartige, etwas natronhaltige Kieselsäure aus; entweder weil sich ein saures kieselsaures Natron gebildet hatte, oder weil die in der Lösung zurückgehaltene, überschüssige Kohlensäure beim Erkalten wieder die Kieselsäure verdrängt, oder endlich weil beides stattfindet. Somit hat man hier mit verschiedenen Nebenumständen zu kämpfen, die ein scharfes Resultat unmöglich machen dürften.

Ein zweiter Weg, den ich zur Erreichung gedachten Zieles einschlug, war folgender. Kieselsäure wurde in einer kochenden Solution von kaustischem Natron gelöst und die verdünnte Lösung nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt, bis zur Entstehung eines Niederschlages. Dieser bestand aus Kieselsäure, Natron und Wasser, aber in verschiedenen Gewichtsverhältnissen, die durch das Gewichtsverhältniss der aufgelösten Kieselsäure zum angewandten Natron bedingt wurden. Alle diese Niederschläge enthalten jedoch mehr Kieselsäure als das neutrale kieselsaure Natron erfordert; und diess ist selbst dann noch der Fall, wenn auf 1 Aeq. Natron nur 1 Aeq. Kieselsäure gelöst wurde. Sie scheinen Verbindungen (oder Gemenge) von saurem und neutralem, wasserhaltigen kieselsauren Natron zu sein. Dennoch dürfte es Interesse haben, wenn ich die Zusammensetzung wenigstens eines dieser Niederschläge, wie ich sie durch die Analyse fand, hier anführe.

Geglühte, amorphe Kieselsäure wurde in kochender, kaustischer Natronlauge bis zur annähernden Sättigung gelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt und Alkohol hinzugefügt bis zur Entstehung eines beträchtlichen Niederschlages (in welchem weniger als die Hälfte der gesammten, aufgelösten Kieselsäure enthalten war). Dieser Niederschlag

brauchte mehrere Tage zu seinem Absetzen und bildete dann eine durchscheinende, zähe, harzähnliche Masse, welche durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, darauf mit Alkohol von ähnlicher Concentration, wie er in letzterer bereits vorhanden war, gewaschen und dann zwischen Fliesspapier gepresst wurde. Einen Theil des so behandelten Niederschlages trocknete ich über Schwefelsäure, was trotz wiederholten Zerreibens, gegen zwei Wochen erforderte. Ein anderer Theil desselben wurde im Luftbade bei 100° C. getrocknet, der rückständige Theil endlich in geglühtem Zustande der Analyse unterworfen. Es ergaben sich hierbei folgende Zusammensetzungen.

1) Getrocknet über Schwefelsäure.

		Sauerstoff*) Gefunden.	Berechnet.
Kieselsäure	62,05	32,21	32,65 = 6
Natron	20,59	5,28	5,44 = 1
Wasser	17,36	15,43	16,32 = 3
	100,00		

2) Getrocknet bei 100° C.

Kieselsäure	65,57	34,04	34,50 = 6
Natron	21,75	5,57	5,75 = 1
Wasser	12,68	11,27	11,50 = 2
	100,00		

3) Geglüht bis zum vollständigen Entweichen des Wassers, was unter starkem Aufblähen stattfand. Die aufgeblähete Masse wurde zerrieben und zu Glas geschmolzen.

		Sauerstoff Gefunden.	Berechnet.
Kieselsäure	75,09	38,98	39,51 = 6
Natron	24,91**)	6,38	6,58 = 1
	100,00		

Hiernach ist der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag von der chemischen Constitution $\dot{N}a\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$.

Durch Trocknen bei 100° C. verliert er 1 At. Wasser und wird zu $\dot{N}a\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$ und durch Glühen erhält man $\dot{N}a\ddot{S}i_2$.

Dieses *zweifach*-kieselsaure Natron, welches die Zwei-

*) Bei der Berechnung des Sauerstoffs wurde das Atomgewicht von $\ddot{S}i$ = 570,139, dem Mittel aus 577,778 und 562,500 angenommen.

**) Nach dieser Bestimmung 25,12.

Atomentheorie als ein *dreifach* kieselsaures Salz = $\dot{N}a\ddot{S}i_3$ auffassen und damit die gewöhnlichste Form der sauren Salze überspringen muss, ist bereits von Forchhammer*) auf anderem Wege dargestellt und zugleich im Wasser des Geisers nachgewiesen worden.

Da sich nun auf keinem dieser eingeschlagenen Wege neutrales kieselsaures Natron bilden liess, so wurde es direct dargestellt durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Kieselsäure und 1 Aeq. kohlensaurem Natron bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure. Die geschmolzene, zähflüssige Glasmasse, einer langsamen Abkühlung unterworfen krystallisirte nicht und zeigte auch im polarisirten Lichte keine Spur einer krystallinischen Anordnung. In gepulvertem Zustande war sie in kochendem Wasser leicht löslich. Die Auflösung trocknete unter der Luftpumpe zu einer glasartigen amorphen Masse ein. Ebenso wenig konnte ein krystallisirtes Doppelsalz erhalten werden, als neutrales kieselsaures Natron mit neutralem borsauren Natron in verschiedenen Verhältnissen gemischt einer solchen Behandlung unterworfen wurde.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass $\dot{N}a\ddot{S}i$ keine durch Krystallisation ausgezeichnete Verbindung ist, und dass wir bisher nicht die Umstände hervorzurufen vermochten, unter welchen es sich als ein selbstständiges Silicat darstellt. Konnte sich also hierdurch für die Beweisgründe der Drei-Atomentheorie kein Zuwachs ergeben, so thut diess denselben jedenfalls keinen Abbruch, um so weniger, wenn wir die folgende Thatsache berücksichtigen.

Durch meine oben citirten Untersuchungen über das Verhalten der Kieselsäure beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali wurde nachgewiesen, dass, unter gleichen Umständen, zur Sättigung der Kieselsäure stets $1\frac{1}{2}$ mal so viel Natron erfordert wird als Kali, so dass unter Verhältnissen, welche die Entstehung des Kalisilicates $\dot{K}\ddot{S}i$ bedingen, das Natronsilicat $\dot{N}a_3\ddot{S}i_2$ gebildet wird.**) Von

*) Gmelin's Handb., 4. Aufl. II, 361.

**) Wenn demnach das Natronsilicat $\dot{N}a_3\ddot{S}i_2$ gewissermassen dem Kalisilicate $\dot{K}\ddot{S}i$ *entspricht*, – indem *beide unter analogen* Umständen

diesem Verhalten der Kieselsäure auf heissem Wege gie vor
es ein interessantes Analogon, wie wir aus Versuchen ei in
nehmen können, welche schon in älterer Zeit von Arfve
son*) angestellt wurden. Derselbe fand, dass, beim Zu Be
sammenschmelzen von *Borsäure* mit kohlensaurem Alkali sat
sich unter gleichen Umständen bilden das Kaliborat $\dot{K}\ddot{B}$ Min
und das Natronborat $\dot{N}a_3\ddot{B}_2$, Kieselsäure und Borsäure zeigen Sh
hier also ein ganz analoges Verhalten. Da nun die Borsäure als
unbestreitbar und unbestritten 3 At. Sauerstoff auf 1 At sch
Bor enthält, so ist diess ein Grund mehr für die gleiche mc
atomistische Constitution der Kieselsäure.

Obwohl man sich, wie wir gesehen haben, bisher vergeblich bemüht hat, ein für sich auftretendes und mit charakteristischen Eigenschaften begabtes Trisilicat des Natrons, $\dot{N}a\ddot{S}i$, aufzufinden, so ist es wenigstens gelungen, ausser dem oben gedachten Trisilicat des Kalis, $\dot{K}\ddot{S}i$, noch Trisilicate von Kalkerde, $\dot{C}a\ddot{S}i$, und Magnesia, $\dot{M}g\ddot{S}i$, nachzuweisen. Als Kalktrisilicat ist der Aedelforsit zu betrachten. Genauer stellt sich die Formel dieses mikrokrystallinischen, feldspathharten Minerals (von 3,0 spec. Gew.) nach v. Kobells neuesten Untersuchungen**) $= 9.\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ heraus,

---

gebildet werden — so kann man beiläufig die Frage aufwerfen: ob bei der Deutung der chemischen Constitution der *Kali-Natron-Feldspäthe* nicht hierauf Rücksicht zu nehmen sei? Es wäre möglich, dass bei derartigen Feldspäthen Kali und Natron nicht mit *gleichen*, sondern mit den angegebenen, *verschiedenen* Silicirungsstufen — als $\dot{K}\ddot{S}i$ und $\dot{N}a_2\ddot{S}i_2$ — in die chemische Formel eingeführt werden müssten. Zugleich liesse sich schliessen, dass, da $\dot{N}a\ddot{S}i$ vielleicht ein fremdartiges Glied aller auf plutonischem Wege gebildeten Feldspäthe ist, hierin der Grund der von G. Rose hervorgehobenen Thatsache liege: dass der Albit bisher nirgends — wenigstens nicht mit Sicherheit — als Gemengtheil einer plutonischen Gebirgsart nachgewiesen werden konnte. Der in Gängen, Trümmern u. s. w. vorkommende Albit ist offenbar kein Product plutonischer Schmelzung, sondern stammt aus einer *Solution*, was von Einfluss auf die Silicirungsstu atronsilicats gewesen sein kann, ja sogar — nach meinen suchen — gewesen sein muss.

*) ndb., L. c. S. 25 und 86.

**) K. Bayersch. Akademie d. Wissensch. vom 9. Jan. 1 CI, 344.

worin $\dot{R}$ vorherrschend aus Kalkerde, demnächst aus Magnesia und etwas Eisenoxydul besteht. Ob Hisinger's sogenanntes „Kalktrisilicat" von Gjellebäk in Norwegen dieser Benennung entspricht, ist noch zu entscheiden. Ein Magnesiatrisilicat besitzen wir dagegen in dem eigenthümlichen Mineral des Meteorsteins von Bishopville, welches sich nach Shepard's und S. von Waltershausen's Analysen als ein fast reines $\dot{M}g\ddot{S}i$ darstellt. Seine Krystallform scheint, nach den Spaltungsrichtungen zu urtheilen, eine monoklinoëdrische zu sein.

Hiermit haben wir unsere Uebersicht derjenigen chemischen Thatsachen beendet, welche bei der atomistischen Deutung der chemischen Constitution der Kieselsäure eine wesentliche Rolle spielen, *insoweit sich dieselben aus der Zusammensetzung der Silicate entnehmen lassen.* Es sind diess also Daten, welche für die chemische Thatsache I bei der Schwefelsäure (siehe oben) eintreten. Wenn sie auch nicht so unmittelbar und sicher für 3 At. Sauerstoff in der Kieselsäure sprechen, wie diess bei der Schwefelsäure herausgestellt wird, so kann es doch nicht dem mindesten Zweifel unterliegen, dass die Drei-Atomentheorie kräftige Unterstützungspunkte in ihnen findet, während die Zwei-Atomentheorie ihre ganze chemische Basis dabei verliert.

Sehen wir nun zu, wie es sich bei der Kieselsäure mit einer chemischen Thatsache II, analog der oben bei der Schwefelsäure angeführten, verhält.

Seit längerer Zeit hat sich mein hochverehrter Freund Wöhler damit beschäftigt, eine niedrigere Oxydationsstufe des Siliciums als die Kieselsäure darzustellen. Aus seinen neuesten, vor Kurzem veröffentlichten Arbeiten hierüber (Ann. d. Chemie, CXXVII, 257) gestattet mir derselbe, Folgendes zu entlehnen.

Wird Silicium-Calcium, eine krystallinische Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so zersetzt es sich unter heftiger Wasserstoffentwicklung und verwandelt sich dabei in eine *orangegelbe Substanz,* welche bei wiederholten Analysen folgendermassen zusammengesetzt gefunden wurde.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Silicium	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64
Wasserstoff	2,48	2,55	2,39			
Sauerstoff	(30,39)	(29,67)	(29.13)			
	100,00	100,00	100,00			

Da die Mengen des gefundenen Siliciums zwischen 67,13 und 70,64 p. C. also um 3,51 p.C. differiren, so lässt sich vor der Hand kein vollkommen sicherer Schluss auf die chemische Constitution dieser Substanz ziehen. Wöhler hat daher vorschlagsweise zwei Formeln aufgestellt, von denen sich die eine auf den niedrigeren, die andere auf den höheren Siliciumgehalt bezieht*), nämlich

$Si_8H_6O_9$ und $Si_4H_3O_4$ (1)

	entsprechend:	entsprechend:
Silicium	68,29	70,5
Wasserstoff	2,44	2,5
Sauerstoff	29,27	27,0
	100,00	100,00

Doch ist, wie ich mir zu bemerken erlaube, bei Annahme des höheren Siliciumgehaltes (als des vielleicht richtigern) auch noch folgende Formel möglich:

$Si_3H_2O_3$ (2)

	entsprechend:
Silicium	70,79
Wasserstoff	2,25
Sauerstoff	26,96
	100,00

Nach Formel (1) könnte man diese eigenthümliche Verbindung deuten als:

Si_4O 3.HO

oder $3.SiO + H_2Si.HO$

nach Formel (2) dagegen als:

Si_3O 2.HO

oder $2.SiO + HSi.HO$.

Der Annahme von so radicalreichen Oxydationsstufen wie Si_4O oder Si_3O stände kaum ein Einwand entgegen, seitdem H. Rose ein Kupferquadrantoxyd Cu_4O nachgewiesen hat. Aber auch die anderen beiden Deutungen sind möglich. Nur scheint allen der Umstand entgegen zu stehen, dass die orangegelbe Substanz nicht von concentrir-

*) Unter Annahme des Silicium-Atomgewichtes = 21 × 12,5 = 262,5.

ter Schwefelsäure angegriffen wird, selbst nicht beim Erhitzen damit. Allein es wäre immerhin denkbar, dass — da ein solches Oxyd der Siliciums sich nicht mit Schwefelsäure verbinden kann, und da diess ebenso wenig von einem höheren Siliciumoxyd anzunehmen ist — das in der Substanz vorhandene Wasser kräftig genug zurückgehalten wird, um der Einwirkung der Schwefelsäure zu entgehen.

Diese hier nur beiläufig gemachten Conjecturen sollen keineswegs verhindern, uns — übereinstimmend mit Wöhler — dahin auszusprechen, dass dieser höchst interessante Körper vielleicht nach den Gesetzen der organischen Natur zusammengesetzt ist, indem das Silicium darin eine ähnliche Rolle spielt, wie der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen. Demgemäss belegt Wöhler diesen Körper mit einem besonderen Namen, *Silicon*.

Das Silicon wird durch gleichzeitige Einwirkung von Licht und Wasser allmählich zersetzt. Es entwickelt dabei Wasserstoff — was unverkennbar darauf hindeutet, dass das in ihm vorhandene Silicium sich *oxydirt* oder dass das möglicherweise in ihm auftretende niedere Siliciumoxyd sich höher oxydirt — und wandelt sich in eine *weisse Substanz* um, die Wöhler bei zwei Analysen zusammengesetzt fand aus

	1.	2.
Silicium	56,05	55,07
Wasserstoff	2,70	(2,70)
Sauerstoff	(41,25)	(42,43)
	100,00	100,00

In Folge solcher Zusammensetzung versuchte Wöhler die Deutung der chemischen Constitution durch zwei Formeln, indem er dabei von der Voraussetzung ausging: dass man es auch hier mit einer nach den Gesetzen der organischen Natur zusammengesetzten Verbindung zu thun habe. Diese Formeln gestalten sich unter Annahme des beim Silicon angeführten Atomgewichtes des Siliciums folgendermaassen:

	$Si_{16}H_{15}O_{30}$ oder $Si_8H_9O_{15}$	
	entsprechend:	entsprechend:
Silicium	56,85	56,56
Wasserstoff	2,53	3,03
Sauerstoff	40,62	40,41
	100,00	100,00

Allein bei näherer Betrachtung kommt man auf ein weit einfacheres und mit den analytischen Resultaten sogar noch *schärfer* übereinstimmendes Atomverhältniss. Die höchst einfache Formel

	$SiHO_2$
	entspricht:
Silicium	55,27
Wasserstoff	2,63
Sauerstoff	42,10
	100,00

und kann auf die naturgemässeste Weise gedeutet werden als SiO.HO d. h. als *das Hydrat eines Siliciumoxyds, dessen Sauerstoffgehalt den dritten Theil vom Sauerstoff der Kieselsäure beträgt.*

Dass wir es hier wirklich mit einer niederen Oxydationsstufe des Siliciums zu thun haben, wird noch dadurch bestätigt, dass diese Substanz Gold aus Goldchlorid reducirt und mit Ammoniak Wasserstoff entwickelt.

Nach diesem Sachverhalt steht es, so lange dieser unverändert bleibt unzweifelhaft fest: *die weisse Substanz, in welche sich das Silicon durch Einwirkung von Licht und Wasser, unter Wasserstoffentwickelung, umwandelt, ist das Hydrat eines Siliciumoxyds* Si.

Hiermit ist die wichtige chemische Thatsache II zur Enthüllung der atomistischen Constitution der Kieselsäure gefunden, eine Thatsache, welche den Schlusstein bildet in dem Gebäude chemischer Beweisgründe, die für die Wahrheit der Berzelius'schen Drei-Atomentheorie einstehen.

Für die Wahrheit dieser Theorie dürfte auch eine Beobachtung Isidore Pierre's zeugen. Derselbe fand, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkiesel (Kieselsuperchlorid) eine eigenthümliche Verbindung — Kieselsupersulfochlorid — entsteht, und zwar derart, dass von dem Chlorgehalte des Chlorkiesels der *dritte* Theil

durch Schwefel ersetzt wird. Da Chlorkiesel nach der Drei-Atomentheorie, analog der Kieselsäure, $= SiCl_3$, so ist hiernach das Kieselsupersulfochlorid $= SiCl_2S$. Wäre dagegen Chlorkiesel nach der Zwei-Atomentheorie $= SiCl_2$, so müsste das Kieselsupersulfochlorid $= SiCl_1\frac{1}{2}S_3^2 = Si_3Cl_4S_2$ sein, was mehr als unwahrscheinlich sein dürfte.

Der auf directem chemischen Wege geführte Nachweis, dass die Kieselsäure eine dreiatomige Sauerstoffsäure, $\ddot{Si}$, ist, gelang für uns zum Abschluss. Die Chemie ermangelt nicht, den Physikern hiervon pflichtschuldige Anzeige zu machen, indem sie dem gemeinsamen Interesse an dieser Thatsache Rechnung trägt. Allein so vollkommen sie von dem freundnachbarlichen Ineinandergreifen der chemischen und physikalischen Gebiete überzeugt ist, so musste sie sich doch *gegen einseitige Entscheidung über eine rein chemische Thatsache auf physikalischem Gebiete* sträuben. Es ist jetzt Aufgabe und Sache der Physik, diejenigen physikalischen Thatsachen, welche in näherem oder entfernterem Zusammenhange mit der atomistischen Constitution der Kieselsäure und dem Atomgewichte des Siliciums stehen, in Verbindung zu bringen mit dem chemischen Factum: dass das Atomgewicht der Kieselsäure $\ddot{Si} = 21 \times 12{,}5 + 300 = 562{,}5$ ist oder doch jedenfalls zwischen dieser Zahl und der Berzelius'schen (577,778) liegt. Von diesem, durch die Chemie gegebenen, festen Punkte aus sind die beweglichen, physikalischen Thatsachen zu überblicken und zu ordnen, aber nicht umgekehrt.

Die Physiker werden es uns nicht verargen, wenn wir bei solcher Gelegenheit eine kleine Excursion auf ihr Gebiet vornehmen, um uns autoptisch von einigen in Folge unserer Gestaltung des Silicium-Atomgewichts nothwendig gewordenen Arrangements innerhalb dieses Gebietes zu überzeugen. Dadurch werden wir in den Stand gesetzt, die Begründung oder Nichtbegründung von späterhin möglicherweise laut werdenden Protesten zu beurtheilen und die geeigneten Vorkehrungen zu ihrer Widerlegung zu treffen.

Von den im vorliegenden Falle in Betracht kommenden physikalischen Thatsachen verzweigen sich wohl die-

jenigen am tiefsten in das Gebiet der Chemie, welche auf Isomorphismus beruhen. Von einigen Seiten her ist ein besonderes Gewicht darauf gelegt worden, dass, nach Marignac's Beobachtung, Verbindungen wie

$$\text{Kieselfluorstrontium} = 3.\mathrm{SrFl} + 2.\mathrm{SiFl_3} + 6\dot{\mathrm{H}}$$

$$\text{und Zinnfluorstrontium} = \mathrm{SrFl} + \mathrm{SnFl_2} + 2\dot{\mathrm{H}}$$

isomorph sind; und man hat daraus geschlossen, dass man die Formel des ersteren in die des zweiten umändern müsse, woraus dann ein Atomgewicht des Siliciums = $14 \times 12{,}5$ und somit eine Zusammensetzung der Kieselsäure = SiO_2 resultiren würde. Wer aber wollte — nach den mannigfachen Erfahrungen, welche wir über die gleiche Krystallform verschieden zusammengesetzter Verbindungen besitzen — im Ernste behaupten: dass eine Isomorphie von Kieselfluorstrontium und Zinnfluorstrontium nothwendig eine gleiche chemische Formel für beide Verbindungen bedinge? Wenn derartige Gründe bei Schlüssen auf die chemische Constitution eine ausnahmlose Richtigkeit besässen, so müssten hiernach z. B. Speiskobalt ($CoAs_2$) und Tesseralkies ($CoAs_3$) gleich zusammengesetzt sein und fast sämmtliche Feldspatharten müssten eine gleiche Formel haben! Andere Beispiele einer solchen Art der *polymeren Isomorphie* habe ich früher in hinreichender Zahl aufgestellt*), um hier davon absehen zu können.

In das Gebiet des Isomorphismus gehören auch zwei Thatsachen, welche G. Rose auf eine jedenfalls sehr sinnreiche Weise zu Gunsten der Zwei-Atomentheorie gedeutet hat. Wir wollen beide hier näher betrachten. *Erste Thatsache***): Rutil ($\dot{\mathrm{T}}i$), Zinnstein ($\dot{\mathrm{S}}n$) und Zirkon (kieselsaure Zirkonerde) sind isomorph. Wie ist diess in Bezug auf den Zirkon zu erklären? Zufolge des spec. Gew. des Chlorzirkoniumdampfes nimmt G. Rose an, dass die Zirkonerde die Zusammensetzung $\dot{\mathrm{Z}}r$ habe und eigentlich, analog der Kieselsäure, als Zirkon*säure* zu betrachten sei. Ist nun die

---

*) v. Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch *der Chemie*, VI, 193—107.

**) Pogg. Ann. CVII, 602.

Kieselsäure $\ddot{S}i$, so kann der Zirkon, $\ddot{Z}r\ddot{S}i$, gewissermaassen durch $\ddot{R}$ ausgedrückt werden, also durch eine Formel, welche mit der des Rutils und Zinnsteins übereinstimmt und daher die Möglichkeit jener Isomorphie erkennen lässt. G. Rose geht aber hierin noch weiter. Er schliesst aus der gleichen Krystallform von Zirkon, $\ddot{Z}r\ddot{S}i$, und Auerbachit, $\ddot{Z}r_2\ddot{S}i_3$, auf eine *Isomorphie von Kieselsäure und Zirkonsäure*, wonach 1) beide diese Säuren die tetragonale Form des Zirkons besitzen müssten und 2) die Kieselsäure dimorph wäre. Hierzu erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Es scheint mir, dass die einfachen festen Atomverhältnisse, in welchen Kieselsäure und Zirkonerde im Zirkon und Auerbachit mit einander verbunden ist, der Annahme einer Isomorphie beider Stoffe widersprechen. Wäre der Schluss auf Isomorphie unter solchen Umständen zulässig, so könnte man in gleicher Weise z. B. auf die Isomorphie von Kieselsäure und Thonerde schliessen, weil bekanntlich verschiedene Thonerdesilicate (Andalusite, Chiastolith) gleich krystallisiren. Ich meinestheils bin der Meinung, dass die Isomorphie von Rutil, Zinnstein und Zirkon auf folgende Art im Sinne der Drei-Atomentheorie aufgefasst werden könne. Mit Berzelius halte ich die Zirkonerde für $\ddot{Z}r$ und den Zirkon für $\ddot{Z}r\ddot{S}i$, d. h. aus 3 Atomen Radical und 6 At. Sauerstoff bebestehend, was man durch $R_3O_6 = \ddot{R}$ ausdrücken und dadurch zur atomistischen Constitution des Rutils und Zinnsteins gelangen kann. Selbstverständlich wird hierbei nicht die Isomorphie von Kieselsäure und Zirkonerde erfordert, sondern $\ddot{Z}r\ddot{S}i = \ddot{R}$ kann wie $\ddot{T}i$ und $\ddot{S}n$ krystallisiren, ohne dass weder $\ddot{Z}r$ noch $\ddot{S}i$ so zu krystallisiren brauchen. *Zweite Thatsache**). In krystallisirten Brauniten einiger Fundorte hat man einen mehr oder weniger beträchtlichen Kieselsäuregehalt gefunden; so im Braunit von St. Marcel, nach Damour, 10,24—7,71 p.C. Kieselsäure und in dem von Botnedalen, nach Tönsager, 6,22 p.C. Diesen

*) G. Rose: Ueber die chemische Zusammensetzung des Braunits und Hausmannits und die Isomorphie des Mangansuperoxyds mit der Kieselsäure. *Pogg. Ann.* CXXI, 318.

Kieselsäuregehalt bringt G. Rose in eigenthümlicher Weise mit der chemischen Constitution der Braunite in Zusammenhang. Er hält zunächst mit Berthier und Hermann dafür, dass im Braunit (sowie im Hausmannit und dann wohl auch im Manganit?) kein Manganoxyd, $\ddot{M}n$, sondern eine Verbindung von Manganoxydul-superoxyd, $\dot{M}n\ddot{M}n$ (im Hausmannit $\dot{M}n_2\ddot{M}n$) vorkommen. Demnächst weist er darauf hin, dass solchenfalls die in jenen Brauniten auftretende, ohne Zweifel an Mangan gebundene Kieselsäure als $\dot{M}n\ddot{S}i$ nicht die Rolle eines mechanischen Gemengtheiles zu spielen brauche, sondern als eine mit $\dot{M}n\ddot{M}n$ isomorphe Verbindung aufgefasst werden könne. Da nun die kieselsäurefreien Braunite, wie Descloizeaux nachgewiesen hat, dieselbe Krystallform besitzen wie die kieselsäurehaltigen (Marceline), so schliesst er auf eine Isomorphie von $\ddot{M}n$ und Kieselsäure, was dann die gleiche atomistische Constitution beider Stoffe, also die Annahme von 2 Atomen Sauerstoff in der Kieselsäure wahrscheinlich machen würde. Es sei mir gestattet, in Bezug auf diese Annahmen und Schlüsse einige Bemerkungen beizufügen. Die Zwei-Atomentheorie welche zur Erklärung der ersten Thatsache (Isomorphie von Rutil, Zinnstein und Zirkon) die Annahme machte, dass *Kieselsäure*, *Zirkonerde*, *Titansäure* und *Zinnoxyd* isomorph seien, bedient sich zur Erklärung der zweiten Thatsache (Isomorphie von kieselsäurefreiem und kieselsäurehaltigem Braunit) der Annahme, dass auch *Kieselsäure* und *Mangansuperoxyd* isomorph auftreten können. Da uns letzteres nur von rhombischer Krystallform bekannt ist, so müsste die Kieselsäure entweder trimorph sein oder das Mangansuperoxyd noch eine zweite — tetragonale — Krystallform besitzen, übereinstimmend mit der der Titansäure und des Zinnoxyds. Sollte es wohl zur Aufrechthaltung der Zwei-Atomentheorie beitragen, wenn man sie durch solche Fragezeichen zu stützen versucht? So lange aber jene Dimorphie oder gar Trimorphie der Kieselsäure nicht thatsächlich nachgewiesen ist, sind alle daraus gezogenen Schlüsse eben nur Fragezeichen. Auch dass $\dot{M}n\ddot{S}i$, Mangankiesel, und $\dot{M}n\ddot{M}n$, Braunit, als isomorph angenommen werden, steht bisher mit der

Erfahrung im Widerspruch. Ferner muss ich darauf aufmerksam machen, dass, wenn die oben genannten Mineralien kein $\ddot{M}n$, sondern $\dot{M}n\ddot{M}n$ enthalten, die so naturgemässe Oxydationsstufe $\ddot{M}n$ gewissermassen aus der Natur verwiesen wird. Wie ist nun aber die Isomorphie von kieselsäurefreiem und kieselsäurehaltigem Braunit im Sinne der Drei-Atomentheorie zu erklären? Auch hierin schliesse ich mich vollkommen der Ansicht von Berzelius an, nach welcher die Kieselsäure im Braunit von einem mechanisch beigemengten Mangansilicat herrührt. Diess anzunehmen werde ich speciell durch den oben angeführten Braunit von Botnedalen (in Norwegen) veranlasst, welcher von mir im Jahre 1844 aufgefunden und beschrieben wurde*). Derselbe kommt mit Mangankiesel und einem anderen Mangansilicat auf das Innigste verwachsen und durchwachsen vor, wie man sich nicht blos durch den Augenschein, sondern noch mehr durch mikroskopische Untersuchung überzeugt. Sicherlich ist hier nichts einfacher und natürlicher als eine innige, mechanische Mengung dieser Mineralien anzunehmen. Wenn Mangankiesel und Braunit isomorph wären, oder, da sie es erfahrungsmässig nicht sind, in gewissen Fällen isomorph aufzutreten vermöchten, so müsste die Erscheinung eine ganz andere sein, als sie sich in der Art des Nebeneinandervorkommens dieser Mineralien ausspricht. Was den kieselsäurehaltigen Braunit von St. Marcel betrifft, so wird derselbe bekanntlich von Manganepidot begleitet.

Diese unumgängliche Kritik einiger auf Isomorphie beruhenden Anschauungen, welche man zu Gunsten der Zwei-Atomentheorie gedeutet hat, wird nicht verfehlen darzuthun, dass es wohl am gerathensten wäre, den Isomorphismus hierbei ganz aus dem Spiele zu lassen. So lange man sich darauf versteift, in gleichkrystallisirten Körpern stets eine *gleiche Anzahl von Atomen in gleicher Gruppirungsweise* vorauszusetzen, wird man nicht ermangeln, sich durch darauf basirte Schlüsse in ein Gewirr von Widersprüchen und Hy-

*) Nyt *Magazin for Naturvidenskaberne*, IV, 433. Ferner Pogg. *Ann. LXV, 281.*

pothesen zu verwickeln. Der Mitscherlich'sche — monomere — Isomorphismus herrscht unbestritten in einem grossen Gebiete; allein unbestreitbar beherrscht er nicht das *ganze* Gebiet gleichkrystallisirter Körper. Durch die Anerkennung des polymeren Isomorphismus verliert der monomere nicht mehr an Herrschaft, als er an Wahrheit gewinnt.

Wie ist es nun aber mit den Beweisgründen, welche man aus jener anderen — dem Isomorphismus so nahe verwandten — physikalischen Auffassung, dem *Atomvolum*, abgeleitet hat? Ehe wir diess eingehender ermitteln, müssen wir uns erst über den Begriff des Atomvolums verständigen. Die körperlichen Atome eines Stoffes als so zu sagen unendlich klein und einander nicht berührend angenommen, verstehen wir unter Atomvolum eines *einfachen Stoffes*: diejenige Kugel, welche den halben Abstand (der Mittelpunkte) zweier benachbarten Atome zum Radius hat. Die *absolute* Grösse eines solchen Atomvolums kennen wir nicht. Die *relative* Grösse der Atomvolume zweier Stoffe ist proportional den entsprechenden Stoffvolumen, *unter den Voraussetzungen*:

1) dass wir von den betreffenden Stoffen solche Volume mit einander vergleichen, in denen eine *gleiche Anzahl von Atomen* enthalten ist, und

2) dass die *Atome* — oder jene sphäroidischen Atomvolume — in diesen Stoffen *auf vollkommen gleiche Weise gruppirt* sind.

Solchenfalls wird das relative Atomvolum der Stoffe durch das Quotientenverhältniss

$$\frac{a}{s} : \frac{a'}{s'}$$

ausgedrückt, worin a und a' = den Atomgewichten, s und s' = den entsprechenden specifischen Gewichten der beiden Stoffe. Sind letztere permanent gasförmig, so ist die Richtigkeit unserer Voraussetzungen sehr wahrscheinlich. Sind sie fest und von wesentlich verschiedener Krystallform, so ist eine gleiche Atomgruppe nichts weniger als verbürgt. Eine ähnliche Unsicherheit tritt bei dampfförmigen Stoffen ein, denn es ist ausgemacht, dass z. B. der Schwefel sowohl in fester als in dampfförmiger Gestalt allotropisch auf-

zutreten vermag. Von tropfbar flüssigen Stoffen, wo die Unsicherheit noch grösser wird, wollen wir hier ganz schweigen, da sie für uns einstweilen nicht in Betracht kommen. Mithin sind wir berechtigt zu schliessen: die Volumproportion $\frac{a}{s} : \frac{a'}{s'}$ bei einfachen Stoffen drückt *nicht in allen Fällen* das wahre relative Atomvolum derselben aus. Was aber in dieser Beziehung von einfachen Stoffen gilt — wo wir bei ein und demselben Stoffe Atomvolumenkugeln von gleicher Grösse voraussetzen können — macht sich bei zusammengesetzten Stoffen in noch höherem Grade geltend; denn hier haben wir es mit Atomvolumkugeln von verschiedener Grösse zu thun. Unter Atomvolum eines *zusammengesetzten Stoffes* sind wir genöthigt, die Summe derjenigen Atomvolumkugeln zu verstehen, welche zum einfachen Atomcomplex seiner durch die chemische Formel ausgedrückten Mischung gehören. Das Atomvolum z. B. des Zinnoxyds, SnO_2, ist hiernach gleich der Summe von einer Atomvolumkugel des Zinns und zwei Atomvolumkugeln des Sauerstoffs. Seine absolute Grösse ist uns unbekannt. Um seine relative Grösse zu finden, ist es nothwendig, dass wir es mit dem Atomvolum eines zusammengesetzten Stoffes von analoger Mischung und gleicher Krystallform vergleichen, denn nur in diesem Falle ist eine hinreichende Wahrscheinlichkeit für eine gleiche Atomgruppirung in beiden Stoffen vorhanden. Wir vergleichen es daher mit dem Atomvolum der Titansäure, TiO_2, und finden, dass beide Atomvolumen annähernd gleiche Grösse besitzen. Die Ermittelung des relativen Atomvolums zweier zusammengesetzten Stoffe ist also eine sehr beschränkte. Dehnt man dieselbe weiter aus, so verlässt man den sicheren Boden und betritt das Bereich unsicherer Annahmen. Abgesehen von ganz verschieden zusammengesetzten und verschieden krystallisirten Verbindungen, bei welchen eine solche Ermittelung des relativen Atomvolums geradezu ein Unding ist, gerathen wir hierbei selbst bei solchen binären Verbindungen in einen bedenklichen Zweifel, welche zwar einen gemeinschaftlichen Bestandtheil besitzen, von denen *uns aber weder eine* analoge Mischung noch gleiche Atom-

gruppirungen verbürgt sind. Das ist z. B. beim Chlorkiesel und Zinnchlorid der Fall. Die Mischung ausser Betracht gesetzt, wer bürgt uns dafür, dass — mit Krystallform und Atomgruppirung im innigen Zusammenhange stehend — das Atomvolum des Chlors im Chlorkiesel dasselbe ist wie im Zinnchlorid? Unsere obige Definition des Atomvolums lässt durchblicken, dass das Atomvolum eines und desselben Stoffes wohl nicht unter allen Umständen ein gleich grosses sein kann. In der That ist seine Grösse nicht bloss von Temperatur und Druck, sondern — bei zusammengesetzten Stoffen — auch von der chemischen Anziehung (Verwandtschaft) der mit einander verbundenen Stoffatome abhängig: ein einfacher Stoff kann mit verschiedenem Atomvolum in verschiedene Verbindungen eintreten. Daraus folgt unmittelbar, dass 1) analog zusammengesetzte, binäre Verbindungen mit einem gemeinschaftlichen Bestandtheil: verschiedenes Atomvolum haben können, und dass 2) binäre Verbindungen mit einem gemeinschaftlichen Bestandtheil und gleichem Atomvolum: nicht nothwendig eine analoge Zusammensetzung haben müssen. Kurz es ergiebt sich: bei zusammengesetzten Stoffen — selbst bei binären mit einem gemeinschaftlichen Bestandtheil — existirt *zwischen Atomvolum* und *Mischung keine einfache gesetzmässige Beziehung*, welche beide in allen Fällen auf gleiche Weise von einander abhängig machte, sondern es treten hierbei verschiedene Complicationen ein. Wenden wir diess auf unseren speciellen Fall an. Die Zwei-Atomentheorie wünscht das Atomvolum des Chlorkiesels zu bestimmen, um es mit dem Atomvolum des Zinnchlorids, $Sn\ddot{C}l_2$, zu vergleichen, was — wie diese Theorie meint — zur Ermittelung der Zusammensetzung der Kieselsäure führen kann. Dass Chlorkiesel und Kieselsäure eine analoge Mischung haben, steht vollkommen fest. In Betreff der Zusammensetzung des Chlorkiesels giebt es nur zwei Möglichkeiten: entweder ist dieselbe $= Si\ddot{C}l_3$ oder $= Si\ddot{C}l_2$. Unter Annahme von $Si\ddot{C}l_3$ ergiebt sich das Grössenverhältniss der Atomvolume des Chlorkiesels und Zinnchlorids $= 3 : 2$; unter Annahme von $Si\ddot{C}l_2$ erhalten wir es $= 2 : 2$. Daraus nun, dass im letzteren Falle beide Verbindungen ein gleiches Atomvolum er-

halten, schliesst die Zwei-Atomentheorie — Chlorkiesel muss = $Si\text{Cl}_2$ und daher Kieselsäure = SiO_2 sein! Ich meinestheils kann, nach dem vorhin Entwickelten, nicht den mindesten Anhaltspunkt für einen solchen Schluss finden. Es würde mehr als überflüssig sein, noch mehr auf das gänzlich Unmotivirte desselben hinzuweisen. Auch die Zwei-Atomentheorie ist sich dessen sicherlich bewusst. Denn sie hat ihren Schluss neuerlich durch folgende Thatsache zu kräftigen versucht.

Das Atomvolum des Sauerstoffs als Maasseinheit angenommen, fand man die Atomvolume mehrerer gas- und dampfförmigen — einfachen und zusammengesetzten — Stoffe, annähernd theils = 1, 2, 4 und 8. Letzteres war z. B. beim Chlorammonium der Fall. In diese erfahrungsmässige Reihe — oder vielmehr in dieses empirische Gesetzbruchstück — passt nun das Atomvolum $Si\text{Cl}_3$ = 3 *nicht*, wohl aber passt das Atomvolum $Si\text{Cl}_2$ = 2 hinein. Folglich, so schloss man, kann nun die Zusammensetzung des Chlorkiesel = $Si\text{Cl}_2$ keinem Zweifel mehr unterliegen. Mir aber scheint, dass die Zwei-Atomentheorie durch diese herbeigezogenen Hülfstruppen sehr schlecht unterstützt wird. Abgesehen von jenen Atomvolumverhältnissen verschiedenartiger Stoffe, darf man wohl fragen, warum denn das Atomvolum 3 ein in der Natur verpöntes ist? Auch das Chlorzirkonium $Zr\text{Cl}_3$ besitzt dieses Atomvolum. Es musste desshalb ebenfalls über die Klinge springen — die Zirkonerde musste es sich gefallen lassen, zu $\ddot{Z}r$ zu werden! Die Reihe der Oxyde, welche zufolge derartiger Schlüsse die Zusammensetzung $\ddot{R}$ besitzen sollen, ist noch immer im Wachsen begriffen — während unser Glaube daran immer mehr schwindet. Unter solchen Umständen ist es für uns das Gerathenste, geduldig auszuharren, bis man bei jenen erfahrungsmässigen Regeln über Atomvolume, Dampfdichten u. s. w. auch die *Ausnahmen**) respectiren wird. Mögen letztere nun so stark anwachsen, dass man sie unter die

---

*) Z. B. Cahours *Untersuchungen* über abnorme Dampfdichten, *Wöhler und v. Liebig's* Ann. CXXVIII, 68.

Regeln aufnehmen muss, oder mögen sie es nicht — v
cher Naturforscher könnte es leugnen, dass gerade im
biete der Natur das Vorhandensein der Ausnahmen
Regel gehört?

Diejenigen Forscher, welche auf derartige physik
sche Hindeutungen ein grosses Gewicht legen, sol
nicht vergessen, dass es auch physikalische Thatsac
giebt, welche für die Drei-Atomentheorie und gegen
Theorie unserer Gegner sprechen. Dass diess sov
von der Atomwärme als vom Atomvolum des Silic
gilt, habe ich, mich hierbei auf die betreffenden
suche Regnault's stützend, nachgewiesen*). Selbst w
letztere — durch Einwirkung ganz besonderer, verst
ter Umstände — in so ausserordentlichem Grade unge
ausgefallen sein sollten, dass später controlirende
suche ganz andere, ja sogar Resultate herausstell
welche die Zwei-Atomentheorie zu ihren Gunsten ausle
könnte, so würde das unserer Beweisführung, die nur
chemischem Wege zu widerlegen ist, nicht den minde
Abbruch thun.

Schliesslich sei es noch angedeutet, dass man a
nicht unterlassen hat, aus gewissen chemischen und ph
kalischen Aehnlichkeiten, welche Kohlenstoff und Silic
mit einander haben und haben sollen. Wahrscheinlichk
gründe für die atomistische Constitution ihrer Säuren
entnehmen. Derartige Aehnlichkeiten der beiden Eleme
gewahrt man besonders in folgenden Thatsachen.

2) Kohlenstoff und Silicium können Graphitzustand
nehmen; sie scheiden sich als Kohlenstoffgraphit und S
ciumgraphit aus dem erstarrenden grauen Roheisen ab.

2) Das Silicium nimmt Theil an gewissen Verbind
gen, die jedenfalls durch ihre chemische Constitution
organischen Verbindungen näher stehen als den anorg
sehen. Dahin g z. B. Kieselsäureäther, Siliciumät
und möglicher das Silicon.

*) Göttinger n, 1862, p. 152. Daraus in Po
Ann. CXVIII. 1

Was die erste dieser Thatsachen betrifft, so dürfte es genügen, darauf hinzuweisen, dass in solcher Beziehung die Aehnlichkeit zwischen Bor und Silicium noch grösser ist, als die zwischen Kohlenstoff und Silicium. Denn das Bor besitzt, wie der Kohlenstoff, ausser dem amorphen und graphitartigen Zustand, noch einen diamantartigen, der dem Silicium abgeht. Während Bor und Kohlenstoff dimorph sind, kennt man das Silicium nur in *einer* Krystallform. Ueberdiess scheint, in krystallographischer Hinsicht, der Borgraphit dem Kohlenstoffgraphit weit näher zu stehen als der Siliciumgraphit.

Die zweite Thatsache anlangend, brauchen wir nur an Borsäureäther, Bormethyl u. s. w. zu denken, um in diesen eigenthümlichen Borverbindungen ein Gegengewicht gegen jene analogen Siliciumverbindungen zu finden.

Uebrigens kann es uns bei einer aufmerksamen Umschau nicht entgehen, dass Silicium und Bor in mancher wichtigen Beziehung mehr chemische Aehnlichkeit mit einander haben als Silicium und Kohlenstoff. Während z. B. erstere beide eine so hervorragende Verwandtschaft zum Fluor zeigen, scheinen sich Fluor und Kohlenstoff gar nicht mit einander verbinden zu können. Als Gegengewicht hierbei kann aber dienen, dass man bisher keinen Borwasserstoff darstellen konnte, so dass in dieser Hinsicht wieder Silicium und Kohlenstoff einander näher stehen!

Die Aufstellung derartiger Parallelen zwischen Silicium und Kohlenstoff einerseits und zwischen Silicium und Bor andererseits halte ich für ungeeignet, bei der Bestimmung der atomistischen Constitution der Kieselsäure irgendwie in Betracht zu kommen. Wenn man die sich in verschiedener Richtung verzweigenden Aehnlichkeitsbeziehungen zwischen den chemischen Grundstoffen einer genaueren Prüfung unterwirft, gelangt man zu dem Resultate: dass die chemischen Elemente nicht — gewissermaassen um ihrer selbst oder der Chemiker willen — nach einem klassificatorischen Systeme erschaffen wurden, sondern dass sie, höheren Zwecken der Natur dienend, ihre Eigenschaften zufolge dieser Zwecke erhielten, aber nicht umgekehrt. Daher

wird es stets sehr gewagt sein, durch nachgewiesene analoge Eigenschaften zweier Elemente auf andere nicht nachgewiesene Eigenschaften zu schliessen.

Hiermit sei unser Ueberblick beendet. Wir glauben dabei alle Umstände in Betracht gezogen zu haben, auf welche eine gegnerische Ansicht hinwies. Wir verkennen nicht den hohen Werth gewisser physikalischer Thatsachen, welche mit grosser Sorgfalt und Geschicklichkeit ermittelt wurden — wir bezweifeln nur die Möglichkeit, dass von ihnen ein sicherer Schluss auf die atomistische Constitution der Kieselsäure gezogen werden könne.

Der mehr als zwei Decenien andauernde Streit über die Zusammensetzung der Kieselsäure — der sogar einmal durch das Feldgeschrei einer dritten Partei unterbrochen wurde, welche die Kieselsäure als SiO ausrief! — hat, wie alle wissenschaftlichen Fehden, neben mancher Kraft- und Zeitverschwendung, auch seinen reellen Nutzen gehabt. Im Kampfe um das Atomgewicht des Siliciums ward nebenher manche chemische Thatsache erbeutet, die sonst vielleicht erst in spätester Zeit das Eigenthum der Wissenschaft geworden wäre. Also sei Friede mit den Urhebern dieses Streites! Wir wollen ihnen nicht vorwerfen, dass sie in der Kieselsäurefrage als Abolitionisten gegen die Schüler und Anhänger von Berzelius aufgetreten seien. Wohl aber müssen wir dem so oft bewährten chemischen Scharfblick dieses nordischen Meisters unsere Bewunderung zollen, der uns bereits auf den richtigen Weg leitete, als es der thatsächlichen Wegweiser noch wenige gab.

LXVI.

Notizen.

1) Kalte Versilberung des Glases.

Nach A. Martin (Compt. rend. t. LVI, p. 1044) erhält man leichter als nach allen bekannten Verfahrungsarten nach folgender Methode eine sehr schöne und gut haftende Silberschicht auf Glas. Man bereitet:

1) eine Lösung von 10 Grm. salpetersaurem Silberoxyd in 100 Grm. destillirtem Wasser;

2) eine Lösung von reinem Ammoniak, 13° Cart. stark;

3) eine Lösung von 20 Grm. reinem Aetznatron in 500 Grm. Wasser;

4) eine Lösung von 25 Grm. gewöhnlichem weissen Zucker in 200 Grm. Wasser, fügt dieser 1 C.C. Salpetersäure von 36° zu, lässt während 20 Minuten kochen, um die Intervertirung des Zuckers zu bewirken, und ergänzt das Ganze durch Zusatz von Wasser und von 50 C.C. Alkohol von 36° auf 500 C.C.

Nun giesst man in einer Flasche 12 C.C. der Silberlösung mit 8 C.C. der Ammoniaklösung und 20 C.C. der Natronlösung zusammen und ergänzt das Ganze durch Wasserzusatz (60 C.C.) auf 100 C.C.

Sind die Verhältnisse gut eingehalten, so bleibt die Mischung klar und ein Tropfen Silberlösung muss einen bleibenden Niederschlag darin hervorbringen; man lässt sie in allen Fällen 24 Stunden stehen, sie ist dann zum Gebrauch fertig.

Die zu versilbernde Oberfläche des Glases reinigt man gut mit einem Baumwollenballen, der mit ein Paar Tropfen Salpetersäure befeuchtet ist, spült mit Wasser ab, lässt abtropfen und legt dann das Glas auf einer Unterlage auf die Oberfläche des beschriebenen Silberbades, dem noch $\frac{1}{10}$—$\frac{1}{12}$ der Zuckerlösung (4) zugesetzt worden ist.

Unter dem Einfluss des zerstreuten Lichtes wird die Flüssigkeit, in welche die Oberfläche des zu versilbernden Gegenstandes taucht, erst gelb, dann braun, und nach Ver-

lauf von 2—5 Minuten überzieht die Versilberung die ganze Oberfläche des Glases, nach 10—15 Minuten hat sie die gewünschte Dicke. Man wäscht dann mit Wasser ab, lässt abtropfen und in freier Luft trocknen.

Die trockne Oberfläche hat alsdann eine Politur, die mit einem leichten weisslichen Hauch bedeckt ist, den man durch einen mit etwas Polirroth bestäubten Ballen aus weichem Leder leicht hinwegnehmen kann.

---

2) Verfahren, erloschene Schriftzüge auf Pergament etc. wieder sichtbar zu machen.

Das zu diesem Zwecke von Ed. Moride (Compt. rend. t. LVIII, p. 367) beschriebene Verfahren besteht in folgenden Behandlungen. 1) Das Pergament so schnell als möglich in kaltem destillirten Wasser einzuweichen, ohne es dabei zu reiben; 2) das abgetropfte Blatt während 5 Minuten in eine 1 prctg. Oxalsäurelösung zu legen; 3) es schnell in zwei Portionen Wasser zu waschen, um den oxalsauren Kalk, mit dem sich das Pergament oft bedeckt, zu entfernen; 4) das Manuscript in eine Schale zu legen, in welcher 10 Grm. Gallussäure in 300 Grm. destillirtem Wasser gelöst sind; 5) das Blatt nach dem Erscheinen der Schriftzüge mit sehr viel Wasser zu waschen und es zwischen stets erneuertem Filtrirpapier zu trocknen und zuletzt dazwischen zu pressen.

In dem Fall, wo es sich nur darum handelt, einzelne Worte auf einem Documente wieder sichtbar zu machen, bedient sich der Verf. zu sämmtlichen angegebenen Operationen eines Pinsels und trocknet die Stelle mit aufgelegtem Filtrirpapier.

Der Verf. macht dabei namentlich auf folgende Punkte aufmerksam. Alle diese Operationen müssen natürlich mit grösster Vorsicht und Schnelligkeit ausgeführt werden, die mit Gallussäure imprägnirten Pergamente färben sich leicht rosa, ja selbst schwarz unter dem Einfluss der Luft und des Lichtes, sie werden fleckig, wenn das Filtrirpapier eisenhaltig ist, die Schriftzüge sind schwer zu lesen, wenn

man das Blatt zerknittert hat, die Blätter werden hornartig hart, wenn die Temperatur der Lösungen zu hoch ist, oder wenn sie zu schnell, sei es am Feuer oder in der Sonne getrocknet werden, und werden fleckig oder bedecken sich mit Schimmel, wenn sie zu langsam zwischen sehr feuchtem Papier getrocknet werden. Es ist ferner gut, die Gallussäurelösung zu wechseln, wenn sie sich zu färben beginnt. Nicht alle Tinten geben gleich gute Resultate, bei manchen erscheinen die Züge in sehr schwarzer Farbe, bei anderen bleiben sie blassgelb.

Manchmal kommt es vor, dass die Tinte durch längere Einwirkung von Feuchtigkeit sich auf der Oberfläche des Manuscripts ausgebreitet hat, es erscheinen dann bei Einwirkung der Reagentien grosse dunkle Flecken und die Schrift bleibt unleserlich, sowie wenn das Pergament zersetzt ist, jedoch sind diese Fälle sehr selten. Abgesehen von dieser Ausnahme, giebt das beschriebene Verfahren die Schriftzüge in solcher Schärfe und so schwarz wieder, dass sie wie frisch geschrieben aussehen.

Das Verfahren erfordert, wie man sieht, viele Vorsichtsmaassregeln, von denen keine vernachlässigt werden darf, ohne das Resultat zu beeinträchtigen, und die sogar das Manuscript nach dem Waschen unleserlicher erscheinen lassen als es vorher war, was wohl zu berücksichtigen ist, wo es sich um Erhaltung der Manuscripte handelt.

---

3) Ueber die nichtzuckerige Harnruhr.

Nach E. J. Maumené (Compt. rend. t. LVII, p. 989) zeigt diese Krankheit sehr bemerkenswerthe und bis jetzt noch nirgends beschriebene Erscheinungen. Der Rückstand des bei 100° verdampften Urins ist ausserordentlich gering, er beträgt höchstens 2,7—2,8 Grm. im Liter, und da der Kranke nicht mehr als 8 Liter Urin täglich lässt, so übersteigt die Menge der täglich entleerten festen Substanzen nicht 22 Grm.

Der Urin von zwei Kranken gab folgende Zahlenwerthe:

Erster Kranker	1,5	Liter	gaben	4,16	Gr.	od.	2,774	Gr.	im	Liter
	1,5	„	„	3,65	„	„	2,433	„	„	„
	2,8	„	„	6,34	„	„	2,269	„	„	„
Zweiter Kranker	2,0	„	„	4,35	„	„	2,265	„	„	„
	2,0	„	„	4,65	„	„	2,325	„	„	„
							12,061	Gr.	im	Liter.
						Mittel	2,412	„	„	„

Dichte 1004.

Dichte 1002.

Der Verdampfungsrückstand ist dunkelbraun, riecht stark urinös mit der allen diabetischen Harnen angehörenden Eigenthümlichkeit. Er ist erfüllt von Krystallen. Als der Rückstand in Wasser gelöst, allmählich mit wenig überschüssigem essigsauren Bleioxyd versetzt und der Niederschlag durch Schwefelammonium zersetzt wurde, erhielt man ein gelbes Fitrat, das durch Kochen mit etwas Thierkohle sich vollständig entfärbte und beim Eindampfen im Wasserbade einen Syrup gab, der krystallinisch erstarrte. Die Krystalle sind Würfel, die nach dem Waschen mit Alkohol von 36° und Trocknen zwischen Papier vollkommen weiss wurden. 0,164 Grm. derselben gaben 0,151 Grm. Chlornatrium oder 92,1 p.C. Sie decrepitiren, schmelzen in der Rothgluth, rauchen dabei weg, und fliessen wie Wasser, schwärzen sich ein wenig, riechen nach Urin und enthalten etwas Schwefel. Sie schmecken wie Kochsalz.

0,1 Grm. der Krystalle gaben mit Platinchlorid nach 8 Tagen einen Niederschlag von 2—3 Milligrm. Kaliumplatinchlorid.

Die alkoholische Lösung giebt beim Verdampfen wieder einen Syrup, der mit Salpetersäure (mit 57 p.C. HO) eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Harnstoff gab.

Der durch Blei entstehende Niederschlag mit HS zersetzt gab Milchsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Das Schwefelblei gab bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure einige grauliche Flocken.

In dem diabetischen *nicht zuckerhaltigen* Urin sind also vorzugsweise Chlornatrium und Harnstoff enthalten, die übrigen Bestandtheile sind die des gewöhnlichen Urins und zwar bestehen die 2,4 Grm., welche 1 Liter enthielt aus:

Chlornatrium	1,28 Grm.
Harnstoff	0,93 „
Gewöhnliche Salze des Urins	0,19 „
	2,40 Grm.

LXVII.
Ueber den Arfvedsonit.

Von

Fr. v. Kobell.

Als ich im Jahre 1839 den Arfvedsonit analysirte und einen Natron-Amphibol an ihm dargethan habe, nahm ich das Eisen als Oxydul, weil damals keine sichere Methode bekannt war, in unlöslichen Silicaten den Oxydationszustand desselben zu bestimmen und weil die Krystallisation und die sonstigen Verhältnisse der Mischung das Oxydul wahrscheinlich machten. Im Jahre 1858 publicirte Rammelsberg eine Abhandlung über die Amphibole und Augite und nahm besonders auf den Oxydationszustand des Eisens in ihrer Mischung Rücksicht. Er schloss nach Hermann's Methode die Proben mit Boraxglas auf und titrirte mit Chamäleonlösung. Die Einzelnheiten darüber sind nicht angegeben. Rammelsberg fand Eisenoxyd 23,75 und Eisenoxydul 7,80 und seine Analyse hat ergeben:

Kieselerde	51,22
Eisenoxyd	23,75
Eisenoxydul	7,80
Manganoxydul	1,12
Kalkerde	2,08
Magnesia	0,90
Natron	10,58
Kali	0,68
Glühverlust	0,16
	98,29

Bei der Entwerfung der Formel hat Rammelsberg übersehen, dass durch einen Rechnungs- oder Schreibfehler der Sauerstoffgehalt der 23,75 Eisenoxyd zu 8,12 genommen wurde, während er nur 7,12 ist. Das Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S}i$ ist daher nicht 5,76 : 8,12 : 26,59 oder annähernd 2 : 3 : 10 wie er dafür gesetzt hat, sondern 5,76 : 7,12 : 26,59, mit welchen Zahlen sich keine einigermassen annehmbare Formel bilden lässt. Ich habe daher an dem von mir *analysirten* Arfvedsonit einen Versuch zur *Bestimmung des Gehaltes* an Eisenoxyd und Eisenoxydul

angestellt, indem ich dabei verfuhr wie ich bei der Analyse des Aedelforsit*) angegeben habe. Es wurde nämlich das mit Boraxglas aufgeschlossene Pulver in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Salzsäure gekocht, in einer Atmosphäre von Kohlensäure filtrirt, mit phosphorsaurem Manganoxyd titrirt, die Flüssigkeit dann anhaltend in einem Kolben mit Ueberschuss von Zink gekocht und abermals titrirt. Die verbrauchten Mengen der Titrirflüssigkeit zeigten das Verhältniss des ursprünglich vorhandenen Eisenoxyduls zu dem durch Reduction des Oxyds beim Kochen mit Zink gebildeten und wurde dieses danach berechnet. Obwohl ein möglicher Fehler bei dieser Operation nur den Gehalt an Eisenoxyd zu hoch angeben kann, so stellte sich doch das Verhältniss so, dass ich ungleich weniger Eisenoxyd fand als Rammelsberg. Nach zwei Versuchen berechnet sich nämlich das Verhältniss von $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e} : \dot{\mathrm{F}}\mathrm{e} = 14{,}58 : 23{,}00$ während es Rammelsberg $= 23{,}75 : 7{,}80$ angiebt. Worin diese Differenz ihren Grund hat, weiss ich nicht, es scheint mir aber nicht wahrscheinlich, dass der grönländische mit dem Eudialyt vorkommende Arfvedsonit in verschiedenen Stücken eine so verschiedene Zusammensetzung haben sollte. Meine Analyse corrigirt sich mit der erwähnten Bestimmung der Eisenoxyde wie folgt:

Kieselerde	49,27	26,27**)		5	10	30
Thonerde	2,00	0,93	5,30	1	2	6
Eisenoxyd	14,58	4,37				
Eisenoxydul	23,00	5,11				
Manganoxydul	0,62	0,14	7,89	$1\frac{1}{2}$	3	9
Kalkerde	1,50	0,42				
Magnesia	0,42	0,17				
Natron	8,00	2,05				
Chlor	0,24					
	99,63					

Es lässt sich damit die Formel $2.\ddot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2 + 3.\dot{\mathrm{R}}_2\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2$ con-

*) Sitzungsb. d. k. b. Acad. d. W. 1864. I, p. 1 u. d. Journ. XCI, 344. Zur Bereitung obiger Titrirflüssigkeit hat man das Pulver von Mangansuperoxyd mit einem Ueberschuss von concentrirter Phosphorsäure unter Umrühren zu erhitzen bis die Säure zu rauchen anfängt und die Masse eine schöne violette Farbe angenommen hat. Dann lässt man sie erkalten, löst mit Wasser und filtrirt.

**) Für O = 8 ist nach Wöhler $\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} = 45$.

struiren, welche Bisilicate enthält, wie sie Rammelsberg allgemein für die Amphibole und Augite gefunden hat. Zufällig ist es auch die Formel welche er, aber nur auf Grund des Versehens mit dem Sauerstoffgehalte des Eisenoxyds, angiebt. Wenn man das von mir gefundene Verhältniss von $\dddot{R}e$ und $\dot{F}e$ für Rammelsberg's Analyse einführt, so giebt diese gleichwohl keine annehmbare Formel.

LXVIII.

Analysen verschiedener gasförmiger und flüssiger vulcanischer Producte.

J. Lefort (Compt. rend. t. LVI, p. 909) hat von J. Laveirière ungefähr 1 Liter im Krater des *Popocatepetl* gesammelten sauren Wassers erhalten. Dasselbe ist grünlich gelb gefärbt durch suspendirten Schwefel, nach dem Filtriren farblos, geruchlos, stark sauer (das im Krater sich ansammelnde Wasser zerfrisst nach Laveirière hineingeworfene Gegenstände) wird durch Baryt- oder Silberlösungen stark weiss, durch ätzende oder kohlensaure Alkalien röthlich weiss gefällt, giebt nach Sättigung mit Ammoniak nur schwache Reactionen mit Oxalsäure und phosphorsaurem Natron, und entwickelt mit Zink Wasserstoff.

Beim Abdampfen färbt sich das Wasser, entwickelt Salzsäuredämpfe und hinterlässt einen reichlichen dunkelbraunen Rückstand, der ebenso riecht wie organische Verbindungen, auf welche gleichzeitig Wärme und concentrirte Mineralsäuren einwirken.

100 C.C. des Wassers gaben einen Rückstand, der nach dem Rothglühen 0,696 Grm. wog und 1000 C.C. gaben folgende *Zahlen bei der* Analyse:

Chlorwasserstoffsäure	11,009 Grm.
Schwefelsäure	3,643 „
Thonerde	2,080 „
Natron	0,699 „
Kalk, Magnesia, Kieselsäure	Spur
Arsenik	„
Eisenoxyd	0,081 „
Organ. Substanz	Sehr merkl. Menge
	17,512 Grm.

Jod, Brom, Ammoniak und Phosphorsäure konnte in diesem Wasser nicht nachgewiesen werden.

Nimmt man an, dass die Basen durch die Schwefelsäure und einen Theil der Salzsäure gesättigt sind, so bleibt in diesem Wasser noch 1 p.C. *freie Salzsäure* übrig, es unterscheidet sich also nicht viel von den vulcanischen Wässern Neu-Granada's, während nach Boussingault und Lewy das Wasser des *Paramo de Ruiz* zweimal mehr Schwefelsäure als Salzsäure im freien Zustande, und das Wasser des *Rio Vinagre*, obwohl weniger sauer als das vorhergehende fast ebensoviel freie Schwefelsäure und Salzsäure enthält.

Ebenso wie dieses Wasser enthalten auch die Wässer von *Paramo de Ruiz* und von *Pasambiô* sehr viel Thonerde im Vergleich zu den anderen Basen; dagegen ist die fast vollständige Abwesenheit von Kalk, Magnesia und Kieselsäure im Wasser vom *Popocatepetl* merkwürdig, da andere vulcanische Wässer derselben Art sehr beträchtliche Mengen dieser Körper enthalten.

Die sehr merkliche Menge organischer Substanzen, welche das Wasser vom *Popocatepetl* enthält, hat ohne Zweifel denselben Ursprung wie der bituminös riechende Kohlenwasserstoff, welchen Ch. Deville nach der letzten Eruption des Vesuvs 1861 bei *Torre del Greco* beobachtete. Der Verf. fand in dieser Hinsicht, dass alle aus dem älteren vulcanischen Terrain hervortretenden Quellen, wie die der *Auvergne* fast immer bituminöse organische Substanzen enthalten, und zwar in grösserer Menge als die an Chlornatrium reicheren Wässer.

Endlich zeigt eine Vergleichung der gasigen und festen *Producte* des grossen mexicanischen Vulcans mit denen der

Vulcane in Italien und Neu-Granada eine grosse Uebereinstimmung, so dass man vermuthen kann, dass sie auf gleiche Weise gespeist werden, nämlich durch Lager von Schwefel, Chlornatrium und Bitumen, die vielleicht ebenso häufig wie in Sicilien, Spanien und den Pyrenäen auch in der Auvergne vereinigt vorkommen.

Ferner hat Lefort nach verschiedene von Ch. Deville in Italien gesammelte gasige und flüssige vulcanische Producte untersucht, und darin den Schwefel in Form von Schwefelsäure, das Chlor als Salzsäure bestimmt. Wir entnehmen Deville's Mittheilungen (C. r. t. LVI, p. 912) über diesen Gegenstand Folgendes.

1) Product der Condensation von viel Schwefel absetzenden Fumarolen am Gipfel des Aetna; dasselbe ist sehr sauer und enthält in 100 C.C.

Chlorwasserstoffsäure	1,481 Grm.
Schwefelsäure	0,299 Grm.
	1,780 Grm.

2) Condensationsproduct der Fumarolen, welche im Innern des grossen Kraters auf Vulcano, Borsäure neben verschiedenen anderen Substanzen geben. In 100 C.C.

Salzsäure	0,671 Grm.
Schwefelsäure	0,653 Grm.
	1,324 Grm.

Die gleichzeitig entweichenden Gase von Deville 1856 gesammelt, enthalten nach Le Blanc und Deville 39,13 p.C. schweflige Säure, der Rest war beigemengte Luft.

3) Condensationsproduct der schwefelhaltigen Fumarolen aus Spalten am nördl. Theil des Kegels auf Vulcano. In 100 C.C.

Salzsäure	0,002 Grm.
Schwefelsäure	0,061 Grm.
	0,063 Grm.

Deville fand in den Gasen, welche mit diesen Dämpfen entweichen, bis 89 p.C. schweflige Säure.

4) Wasser, welches durch Waschen von Gefässen erhalten worden war, die den trocknen Fumarolen der Vesuv-

lava von 1855 ausgesetzt waren, reagirte kaum sauer, und gab mit Silber einen sehr schwachen Niederschlag.

5) Das Condensationsproduct der sauren Fumarolen derselben Lava war hellgelb, sehr sauer, wurde von Silber stark und von Chlorbaryum schwach gefällt.

Beide Producte sammelte Deville am 6. Juni 1856 in der Vetrana an zwei einander sehr naheliegenden Punkten der Lava. Lefort fand in 100 C.C.

	4.	5.
Salzsäure	0,004	10,321
Schwefelsaure	0,000	0,440
	0,004 Grm.	10,761 Grm.

6) u. 7) Diese Producte waren durch Condensation der sauren Dämpfe erhalten, die 1855 und 1856 am östlichen Rande einer 1850 entstandenen Kluft am obern Plateau des Vesuves entwichen. In 100 C.C.

	6.	7.
Salzsäure	1,289	3,541
Schwefelsäure	0,327	0,055
	1,616 Grm.	3,596 Grm.

Es ist auffallend, dass diese beiden Producte, die aus einer Fumarole stammen, so verschiedene Zusammensetzung haben; sie waren aber zu verschiedenen Zeiten gesammelt worden, das erste im Juli 1855, wo sich die eruptiven Erscheinungen in der nachströmenden Lava zeigten, während die zweite im September 1855 gesammelt worden war, zu welcher Zeit die grösste vulcanische Wirkung mehr im Inneren des Vulcans stattfand, auch ist es möglich, dass beim Sammeln des zweiten Products, welches durch einfaches Erkalten der Dämpfe geschah, etwas schweflige Säure entwich; das erste Product war durch Einleiten der Dämpfe in Aetznatronlauge erhalten worden.

8) u. 9) In Natronlösung aufgefangene Dämpfe der grossen Solfatare bei Puzzuoli. Das eine Product aus der Oeffnung der Solfatare selbst, das andere aus den kleinen Oeffnungen in den Felsen über dieser Solfatare gesammelt. In 100 C.C.

	8.	9.
Salzsäure	0,279	0,068
Schwefelsäure	0,350	0,019
	0,629 Grm.	0,087 Grm.

10) Ein Product das ganz mit dem vom Popocatepetl zu vergleichen ist. Es ist das an den Wänden der Grotte der grossen Solfatare sich verdichtende stark saure Wasser; dasselbe wird beim Abdampfen gelblich, dann dunkelbraun, entwickelt Salzsäure und riecht stark nach den bei Einwirkung von Säure und Wärme auf organische Stoffe entstehenden Producten, ein Umstand, der jedenfalls mit dem Vorhandensein von Salmiak in den Emanationen zusammenhängt. In 100 C.C.:

Schwefelsäure	1,7443
Salzsäure	1,0298
Kieselsäure	0,0166
Borsäure	Spur
Natron	0,1828
Thonerde	0,4666
Kalk, Magesia, Eisenoxyd	Spur
Organische Substanz	sehr merkl. Menge
	3,4401 Grm.

Die Basen zunächt mit Schwefelsäure verbunden ergiebt sich:

freie Salzsäure	1,0298
„ Schwefelsäure	0,4321
Schwefels. Thonerde	1,5436
„ Natron	0,4180
Kieselsäure	0,0166
Borsäure	Spur
Schwefels. Kalk, Magnesia, Eisenoxyd	Spur
Organische Substanz	sehr merkl. Menge
	3,4401 Grm.

In den verschiedenen Producten der grossen Solfatare sind bekanntlich folgende Elemente nachgewiesen worden: Schwefel, Selen, Chlor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsenik, Kupfer, Eisen, Aluminium, Bor, Silicium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium.

Berechnet man die relative Menge des Schwefels und Chlors in diesen verschiedenen Producten unter Zuhülfenahme einiger älterer Zahlen, so erhält man:

		Schwefel	Chlor
Festes, farbl. Product der trocknen Fumarolen der Vesuv-Lava von 1855		1	50,66
Saure durch natürl. Condensation entstehende Wässer	Rio Vinagre u. Pasambiô	1	1,98
	Paramo de Ruiz	1	0,41
	Popocatepetl	1	1,62
	Grosse Solfatare v. Puzzuoli	1	1,78
Durch künstl. Condensation entsteh. flüss. Producte. Aetna. Fumarolen am Gipfel, Septbr. 1855, Temperatur = 125°		1	22,50
„ Fumarolen am Gipfel, Juli 1855, Temperatur = 90°		1	33,56
„ Fumarolen am Gipfel (viel Schwefel absetzend)		1	12,00
Vesuv. Trockne Fumarolen der Lava v. 1855		Schwefel kaum merkl., Chlor sehr geringe Menge von darin enthaltenen Chlorüren.	
„ Saure Fumarolen der Lava v. 1855		1	56,84
„ Gipfel, Spalte von 1850, Septbr. 1855 Temperatur = 180°		1	9,55
„ Gipfel, Spalte von 1850, Juni 1856 Temperatur = 154°		1	156,54
Vulcano. Borsäure enthaltende Fumarolen			
„ Schwefel enthaltende Fumarolen am nördl. Rand (Gemenge v. SO_2, HS und Schwefelabsatz gebend)		1	0,10
Puzzuoli. Grosse Solfatare, Condensation aus der Hauptöffnung		1	1,93
„ Grosse Solfatare, Condensation aus Oeffnungen über dieser		1	8,45

LXIX.

Ueber das Kieselfluorlithium.

Von

Franz Stolba in Prag.

Ueber das Kieselfluorlithium findet man in den betreffenden Werken die von Berzelius herrührende Angabe: Es sei ein in Wasser höchst wenig auflösliches Salz, das beim Glühen schwierig zersetzt werde.

Diese Angaben beruhen auf einem Irrthum und wurden

ohne Zweifel durch einen Kaligehalt des von Berzelius verwendeten Lithionsalzes veranlasst, in Folge dessen das mittelst Kieselflussäure gefällte Kieselfluorkalium für Kieselfluorlithium genommen wurde.

Der Umstand, dass ich in reinen Lithionsalzen selbst bei Weingeistzusatz durch Kieselflussäure keine Fällung erhalten konnte, veranlasste mich, das reine Kieselfluorlithium darzustellen, um es näher kennen zu lernen. Das reine Kieselfluorlithium lässt sich am leichtesten aus reinem kohlensauren Lithion mittelst reiner Kieselflussäure darstellen.

Ich habe zu diesem Behufe eine abgewogene Menge des kohlensauren Lithions in kleinen Partien in die erwärmte in einer Platinschale befindliche Kieselflussäure eingetragen.

Um das richtige Verhältniss der letzteren zu haben, wurde ihr Gehalt an $HFl, SiFl_2$ aus dem gefundenen spec. Gew. mittelst der Tabelle bestimmt, und dieselbe in einer etwas grösseren Menge angewendet, als zur Sättigung des kohlensauren Lithions, der Rechnung zu Folge, genügen sollte.

Die erhaltene Auflösung liess ich in gelinder Wärme zur Trockne verdunsten und den Rückstand, ein Gemenge von Kieselfluorlithium mit etwas Kieselerde, mit Wasser digeriren, um das Kieselfluorlithium aufzulösen. Die erhaltene Kieselfluorlithiumlösung wurde abfiltrirt, unter Zusatz einiger Tropfen Kieselflussäure zur Trockne eingedampft, abermals mit Wasser digerirt und die jetzt erhaltene Auflösung von einem Reste der ausgeschiedenen Kieselerde durch Filtration getrennt.

Die Flüssigkeit liess ich in einer Platinschale bei gelinder Wärme so weit verdunsten, bis sich der grösste Theil des Salzes in Krusten ausgeschieden hatte, von denen die geringe Menge der Mutterlauge abgegossen wurde. Das mittelst schwedischen Filtrirpapiers abgetrocknete Salz erwies sich als reines Kieselfluorlithium.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung des Salzes aus einem nicht völlig reinen käuflichen, von dem anhängenden Kali- und Natronsalze durch Auskochen mit Wasser befreiten, kohlensauren Lithion war dieses.

Eine gewogene Menge des Salzes wurde mit einer sol-

chen Quantität reiner Essigsäure digerirt, dass beim Kochen ein Theil des kohlensauren Lithions ungelöst blieb.

Nachdem das Ganze einige Zeit gekocht hatte, wurde filtrirt.

Der Rückstand enthielt ausser dem ungelöst gebliebenen kohlensauren Lithion sämmtliche Thonerde, alles Eisenoxyd und einen Theil kohlensauren Kalkes, welche das Präparat verunreinigt hatten.

Zur Abscheidung des noch vorhandenen Kalkes setzte ich der Lösung des essigsauren Lithions eine Oxalsäurelösung so lange vorsichtig zu, bis das Filtrat eine schwache Oxalsäurereaction zeigte.

Die von dem oxalsauren Kalke abfiltrirte Lösung wurde zur Beseitigung der kleinen vorhandenen Schwefelsäuremengen so wie der Oxalsäure so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Baryt zersetzt, bis das Filtrat einen kleinen Barytgehalt ergab, worauf ich die Flüssigkeit filtrirte. Dem Filtrate fügte ich die nothwendige Menge Kieselflusssäure bei, worauf dasselbe nach mehreren Stunden den meisten Baryt in Form von Kieselfluorbaryum absetzte.

Die abgegossene Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft, wobei die Essigsäure von der stärkeren Kieselflusssäure ausgetrieben entwich, der trockne Rückstand ebenso behandelt, wie früher angegeben worden, lieferte ebenfalls vollkommen reines Kieselfluorlithium.

Das Kieselfluorlithium krystallisirt aus seinen Auflösungen beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder unter dem Exsiccator in wasserhellen Krystallen, welche dem schiefrhombischen Krystallsystem anzugehören scheinen.

Diese bilden, so lange sie noch klein sind (wo sie am schönsten ausgebildet erscheinen) entweder vierseitige schief abgestumpfte Prismen oder unregelmässig sechsseitige Tafeln, welche an der Luft durch Wasserverlust ziemlich schnell undurchsichtig werden.

Sie lösen sich bei mittlerer Temperatur in ihrem 1,9 fachen Gewichte Wassers, auch Weingeist löst sie auf, und zwar um so mehr, je wasserreicher er ist. In Aether und Benzin sind sie unlöslich, ihre Dichte wurde (mittelst Benzin) *im Mittel* zu 2,33 (12° C.) gefunden.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $LiFl, SiFl_2 2.HO$; bei 100° C. verlieren sie das Wasser nach und nach vollständig und werden mit Beibehaltung der Form, milchweiss, und lösen sich nun im Wasser viel langsamer auf, die Lösungen reagiren stark sauer.

Um zu sehen, ob eine Probe bei 100° C. getrockneten Kieselfluorlithiums völlig entwässert sei, ist es am einfachsten, einen Theil davon in einer etwa 6″ langen und 3 Linien weiten, an dem einen Ende geschlossenen und vorher aufs sorgfältigste getrockneten Glasröhre zu erhitzen.

Das Salz entwickelte erhitzt, noch weit unter der Glühhitze, viel Kieselfluorgas, enthielt es noch Wasser, so setzten sich Tröpfchen von Kieselflusssäure in den kälteren Theilen des Glasrohres ab; der zarte Hauch von Kieselerde, der sich auch bei dem vollkommen trockenen Salze vor der Probe findet, verdankt dem Feuchtigkeitsgehalte der im Glasrohre eingeschlossenen Luft seine Entstehung.

Um den Wassergehalt des krystallisirten Kieselfluorlithiums zu bestimmen, wählte ich eine Anzahl kleiner Krystalle, die sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung unter der Flüssigkeit am Boden des Platingefässes abgesetzt hatten.

Nach sorgfältigem Abtrocknen wurden 0,582 Grm. hiervon im Luftbade bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, sie verloren hierbei 0,110 Grm., woraus sich der Wassergehalt zu 18,89 p.C. berechnet.

Setzt man das Aequivalent des

$$Li = 7{,}0$$
$$Si = 14{,}00$$

so berechnet sich für die Formel $LiFl, SiFl_2 + 2.HO$ ein Wassergehalt von 18,75 p.C., woraus sich ergiebt, dass die Krystalle diese Zusammensetzung besitzen.

Zu demselben Wassergehalte führten mich Versuche, in denen die Menge des wasserfreien Kieselfluorlithiums acidimetrisch bestimmt wurde, ich fand z. B. auf diese Art den Wassergehalt einiger Krystalle im Gewichte von 0,190 Grm. zu 18,92 p.C., was mit der Zahl 18,89 beinahe völlig übereinstimmt.

Ich wählte zu diesen Bestimmungen absichtlich kleine

Krystalle, da ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, mit welcher Leichtigkeit das krystallisirte Salz etwas Wasser verliert. Selbst beim Pressen des zerriebenen Salzes zwischen Filtrirpapier verlieren sie leicht einige Procente Krystallwasser, ein Verlust, auf welchen schon das Undurchsichtigwerden deutet.

Als ich den Wassergehalt der beim langsamen Verdunsten einer Lösung über der Lampe zu Boden gefallenen Krystallkrusten bestimmte, fand ich ihn zu 5,88 p.C., es hatte demnach das Salz hierbei einen grossen Theil seines Krystallwassers eingebüsst.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Kieselfluorlithiums habe ich (mittelst Benzin) im Mittel zu 2,88 (12° C.) bestimmt.

Es war mir von besonderem Interesse zu erfahren, ob sich das Kieselfluorlithium gleich dem Kieselfluor-Kalium und Natrium acidimetrisch genau bestimmen lasse. Da die starksaure Lösung des Kieselfluorlithiums von den ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit zerlegt wird, und die Zersetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

$$LiFl, SiFl_2 + 2.KO = LiFl + 2.KFl + SiO_2,$$

so sind auf je 1 Aeq. Kieselfluorlithium 2 Aeq. KO zur vollständigen Zerlegung nothwendig.

Wie bei den Lösungen des Kieselfluorkaliums und Natriums wendete ich auch hier kochend heisse Lösungen an, und setzte die Normalkalilauge so lange vorsichtig zu, bis eben eine alkalische Reaction eintrat; auch hier ist um die Enderscheinung recht deutlich zu haben, auf eine gehörige Verdünnung Rücksicht zu nehmen.

Hierbei kommt das Aequivalent des Siliciums insofern in Betracht, als die Angaben desselben beträchtlich differiren.

Nimmt man es mit Berzelius zu 14,81, so würde sich der Factor für 1 C.C. Normalkalilauge, um mittelst derselben das Kieselfluorlithium (wasserfrei) zu bestimmen, zu 0,039405 berechnen; nimmt man Si = 14 wie es sich aus den Versuchen von Dumas und Schiel ergiebt, so ist der Factor 0,039.

Wiewohl ich das Aequivalent des Si bei meinen früheren Versuchen der acidimetrischen Bestimmung der genann-

ten Kieselfluormetalle zu 14,81 angenommen habe, so gebe ich jetzt der Zahl 14,00 um so mehr den Vorzug, da dieselbe, wie ich nunmehr finde, zu den Resultaten besser stimmt.

Ich habe mich davon in einer Versuchsreihe mit Kieselfluornatrium überzeugt, welches ich mit Berücksichtigung des Umstandes, dass die meisten käuflichen Natronsalze kleine Kalimengen enthalten, ferner dass (wie ich neuestens gefunden) die Kieselfluormetalle in concentrirten Alkalisalzlösungen sehr schwer löslich sind, auf folgende Art frei von Kieselfluorkalium erhielt.

Die Auflösung des Natronsalzes wurde zuerst mit so viel Kieselflussäure versetzt, dass eine deutliche Fällung eintrat.

Nach gutem Umschütteln liess ich die Fällung sich gut absetzen, filtrirte und fällte die nun kalifreie Lösung mit Kieselflussäure.

Das erhaltene Kieselfluornatrium wurde durch Decantation ausgewaschen und schliesslich in Platinschalen aus kochender Lösung umkrystallisirt. Die zum Titriren verwendete Kalilösung, etwas schwächer als normal, wurde mittelst des entsprechenden Factors auf normal berechnet.

Ich erhielt bei Anwendung wasserfreien Kieselfluorlithiums folgende Resultate.

Genommen ($LiFl, SiFl_2$).	Gebraucht Normalkalilauge.	Erhalten.
0,006 Grm.	0,15 C.C.	0,00585 Grm.
0,011 „	0,3 „	0,0117 „
0,021 „	0,55 „	0,02145 „
0,050 „	1,275 „	0,049725 „
0,137 „	3,525 „	0,13747 „
0,558 „	14,3 „	0,5577 „
1,000 „	25,65 „	1,00035 „

Wie bereits erwähnt worden, habe ich an wasserhaltigem Kieselfluorlithium ähnliche Versuche angestellt; die gefundene Menge des wasserfreien Salzes stimmte mit dem Trocknungsversuche sehr gut überein.

Es lässt sich demnach das Kieselfluorlithium eben so wie *das Kieselfluorkalium* und Natrium mit gutem Erfolge

titriren, wovon man bei Löslichkeitsbestimmungen etc. Gebrauch machen kann.

Die Löslichkeit des Kieselfluorlithiums in Wasser und Weingeist ist für die Analyse von Wichtigkeit, da sich dieses Verhalten wahrscheinlich wird anwenden lassen, um das Lithion von dem Kali und Natron zu trennen, weil deren Kieselfluorverbindungen in Wasser schwer, in Weingeist unlöslich sind.

Derartige Versuche gedenke ich nächstens vorzunehmen, bei welcher Gelegenheit ich auch manche in dieser gedrängten Abhandlung warnehmbare Lücken zu ergänzen hoffe.

LXX.

Untersuchungen über die Zuckerrübenpflanze*).

Von

Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

I. Untersuchung der Zuckerrübenpflanze in drei Vegetationsperioden.

Zweck der nachfolgenden Untersuchung war, die Veränderungen kennen zu lernen, welche die Rübenpflanze im Verlauf ihrer Vegetation erleidet.

Es wurde jedes Mal bestimmt bei den Blättern und Wurzeln: Wassergehalt, Trockensubstanz, Aschengehalt, stickstoffhaltige Stoffe, Zellstoff, Zucker und absolutes Gewicht der Rüben. Am 31. October wurde eine Aschenanalyse der Rüben und Rübenblätter unternommen. Die Rüben wurden in den angegebenen Perioden einem Felde in Libesnitz (unweit Prag) entnommen. Der Boden des

---

*) Theilweise sind diese Untersuchungen schon in anderen Journalen veröffentlicht worden.

Feldes ist ein Thonboden von grauer Farbe und bedeutender Bündigkeit. Eine chemische Analyse ergab in 100 Gewichtstheilen der Erde:

	Gesammtzusammensetz.	In Wasser löslich.	Hiervon: In Säuren löslich.	In Säuren unlöslich.
Kieselsäure	57,75206	Spur	0,14578	57,60628
Kali	1,84250	0,00462	0,18772	1,65016
Natron	1,40013	0,00890	0,20371	1,18752
Magnesia	1,54214	0,00337	1,22575	0,31302
Kalk	1,64212	0,03360	0,04194	1,56658
Thonerde Eisenoxyd	28,41320	—	7,68867	20,72453
Kohlensäure	0,33251	—	0,33251	—
Phosphorsäure	0,30693	0,00537	0,30156	—
Schwefelsäure	0,17457	0,01780	0,15677	—
Chlor	0,00346	0,00346	—	—
Organ. Stoffe Wasser	6,52038	0,07000	—	—
Summe	100,00000	0,14712	10,28441	83,04809

Untersuchungsresultate.

Gewicht der Rüben und Rübenblätter:

	30. Juni. St. Rüben. 10 Grm.	31. August St. Rüben. 2 Grm.	30. October. St. Rüben. 1 Grm.
Blätter	998	496	750
Rübenkörper	508	1008	805
Zusammen	1506	1504	1555
Verhältniss der Blätter und Wurzeln	1,96 : 1	0,49 : 1	0,93 : 1

Gewicht per Stück Rübe im Durchschnitt:

Blätter	99,8	248	750
Rübenkörper	50,8	504	802
Zusammen	150,6	752	1552

Wassergehalt und Trockensubstanz der Blätter:

Wasser	88,55	87,91	87,00
Trockensubstanz	11,50	12,09	13,00
	100,00	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der frischen Blätter enthielten:

	am 30. Juni.	31. August.	30. October.
Wasser	88,50	87,91	87,00
Aschengehalt	4,10	3,60	3,80
Stickstoffhaltige Stoffe	2,12	2,33	2,83
Zellstoff	1,20	2,20	1,60
Anderweitige stickstofffreie organische Stoffe	4,08	3,96	4,77
	100,00	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der wasserfreien Blätter enthielten:

	am 30. Juni.	31. August.	30. October.
Aschengehalt	35,65	29,77	29,23
Stickstoffhaltige Stoffe	18,43	19,27	21,76
Zellstoff	10,43	18,19	12,32
Uebrige stickstofffreie organ. Stoffe	35,49	32,77	36,69
	100,00	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der frischen Rüben enthielten:

	am 30. Juni.	31. August.	30. October.
Wasser	89,20	83,20	75,20
Trockensubstanz	10,80	16,80	24,80
	100,00	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der frischen Rüben enthielten:

	am 30 Juni.	31. August.	30. October.
Wasser	89,20	83,20	75,20
Aschengehalt	0,66	0,90	1,30
Stickstoffhaltige organ. Stoffe	1,00	1,64	2,20
Zellstoff	1,01	1,50	2,07
Zucker	4,00	9,42	15,00
Anderweitige organ. stickstofffreie Stoffe (Fett, Farbstoff, Pektinstoffe)	4,13	3,34	4,23
	100,00	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der wasserfreien Rüben enthielten:

	am 30. Juni.	31. August.	30 October.
Aschengehalt	6,12	5,36	5,24
Stickstoffhaltige Stoffe	9,26	9,76	8,87
Zellstoff	9,35	8,92	8,35
Zucker	37,03	55,95	60,48
Anderweitige stickstofffreie organische Stoffe (Fett, Farbstoff, Pektin)	38,24	20,01	17,06
	100,00	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der Asche nach Abzug von Kohlensäure und Sand enthielten:

	der Rüben.	der Blätter.
Kali	50,895	24,134
Natron	5,765	13,011
Magnesia	6,742	18,316
Kalk	9,838	17,796
Eisenoxyd Manganoxyd	1,127	2,331
Kieselsäure	3,422	5,110
Phosphorsäure	16,265	6,932
Chlor	1,929	5,009
Schwefelsäure	4,017	7,361
	100,000	100,000

Man ersieht aus diesem:

1) Das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile der Rübenblätter hat sich im Verlauf der Vegetation geändert. 2) Der Wassergehalt der Rübenblätter nahm mit zunehmender Entwickelung derselben ab. 3) Die Mineralbestandtheile der Blätter scheinen ebenfalls mit fortschreitender Vegetation abzunehmen. Ich glaube mich wegen der Auswahl des Untersuchungsmaterials nicht weiter in Folgerungen aus diesen Analysen bei den Blättern einlassen zu dürfen. Es wurden nämlich nicht nur die Blätter, sondern überhaupt der ganze Krautkopf der Analyse unterzogen, und so musste aus dieser so verschieden entwickelten Blatt- und Stengelmasse eine mittlere Probe zur Analyse entnommen werden. Es ist leicht einzusehen, dass diess ziemlich schwer ausführbar ist. 4) Das relative Verhältniss der einzelnen näheren Bestandtheile des Rübenkörpers änderte sich mit fortschreitender Entwickelung der Pflanze. 5) Der Wassergehalt nahm constant ab, der Zellstoff und Mineralstoffe, jedoch nur in der Trockensubstanz. Bei den stickstoffhaltigen Stoffen fand keine ganz constante Abnahme statt. 6) Der Zucker nimmt constant mit zunehmender Entwickelung zu. Berechnet man nach Abzug des Zuckers die übrigen Bestandtheile auf 100, so wird ersichtlich, dass eben die als „anderweitige stickstofffreie Stoffe" bezeichneten wesentlich aus sogenannten Pektinstoffen bestehenden Substanzen mit zunehmender Entwickelung der Rüben abnehmen. Die Zuckerbildung scheint demnach auf Kosten dieser Stoffe stattzufinden. Findet auch immerhin mit fortschreitender Vegetation der Rüben eine relative Abnahme an einzelnen Bestandtheilen der Rüben als an Zellstoff, Pektin und Proteïnstoffen (die stickstoffhaltigen Stoffe der Rübe) statt, so ergiebt sich doch, wenn man die in den einzelnen Perioden producirte Pflanzenmasse berücksichtigt, eine absolute Zunahme bei allen Bestandtheilen der Rüben. Diese absolute Zunahme ist bei den einzelnen Stoffen verschieden; am bedeutendsten ist sie bei Zucker. 7) Die Rübenasche ist ungemein reich an Kali, sie enthält, wie ersichtlich, über 50 p.C. hiervon. Um etwa die Hälfte ärmer hiervon ist die Blattasche, doch ist sie wieder reicher

an Natron, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd, Kieselsäure, Chlor und Schwefelsäure. An Phosphorsäure ist die Rübenasche reicher.

II. Untersuchung von Rübe im zweiten Vegetationsjahre.

I. Rübe mit geringer Blattentwickelung, ohne Blüthe und Blüthenstengel; II. Rübe mit etwas grösserer Blattentwickelung, doch ebenfalls ohne Blüthe; III. Rübe mit bedeutender Blattentwickelung und Blüthenansatz; IV. Rübe mit sehr starker Blattentwickelung und starker Blüthe an Haupt- und Nebenstengeln. Die Untersuchungsresultate finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Gewicht und Länge der Rübenpflanze:

	I.		II.		III.		IV.	
	Grm.	Centim.	Grm.	Centim.	Grm.	Centim.	Grm.	Centim.
Rüben	986,75	20,67	835,64	20,67	888,28	25,84	1137,52	25,84
Blätter	490	40,34	525,00	77,53	717,51	82,70	1225,02	139,55

Es enthielten 100 Gewichtstheile der Rüben:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	90,80	95,20	92,00	93,60
Organische Stoffe	7,93	3,60	6,80	4,00
Asche	1,27	1,20	1,20	2,40

Eine eingehendere Untersuchung ergab:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	90,80	95,20	92,00	92,60
Proteïnstoffe	1,07	—	1,31	1,31
(Enthaltend Stickstoff)	(0,169)	—	(0,223)	(0,223)
Asche	1,27	1,20	1,20	2,40
Zellstoff	2,00	2,20	1,20	2,40
Andere stickstofffreie Stoffe	4,86	—	4,29	1,29
	100,00	100,00	100,00	100,00
Zucker im Safte	8,89	5,06	6,71	1,84
Aschengehalt des Saftes	1,07	1,16	1,25	1,52

Bei Nr. IV. enthielt der Saft Salpetersäure.

100 Gewichtstheile des Krautkopfes enthielten:

Wasser	91,60	92,40	92,60	87,00
Organische Stoffe	5,20	5,00	4,00	12,40
Asche	3,20	2,60	3,40	0,60

Aus diesen Untersuchungen ist eben nur eine entschiedene Abnahme des Zuckergehaltes in den Samenrüben mit fortschreitender Vegetation ersichtlich, eine Wahrnehmung

die schon durch anderweitige Untersuchungen nachgewiesen, als eine Thatsache angesehen werden muss. Die Rübe verliert im zweiten Jahre mit zunehmender Blatt- und Blüthenentwickelung immer mehr und mehr an Zucker und besitzt bei der Samenreife nur noch Spuren desselben.

III. Untersuchungen des Rübensaftes in verschiedenen Vegetationsperioden der Zuckerrübe im ersten und zweiten Jahre ihrer Vegetation.

Um die Veränderungen, welche der Rübensaft im Verlauf der Vegetation der Zuckerrübe erleidet, kennen zu lernen, wurden Untersuchungen in dieser Beziehung bei einer bedeutenden Anzahl von Rüben in verschiedenen Perioden des Wachsthums derselben in den Jahren 1859 und 1860 unternommen. Die Rüben stammten von der Domaine Türmitz unweit Teplitz in Böhmen gelegen. Der Boden, auf welchem die Rüben im Jahre 1859 gebaut waren, gehört einem sandigen Lehmboden an; als Vorfrucht war 1858 daselbst Weizen mit 56 Ctr. Stalldünger per Metzen Land gebaut. Die Cultur bestand in Tiefpflügen im Herbste, Abeggen, Harken und Abwalzen vor der Saat. Dieselbe wurde am 31. April 1859 mit der Garreti'schen Maschine bestellt und die Pflanzen nachdem zwei Mal behackt und angehäufelt. Der Boden, auf welchen die Rüben im Jahre 1860 gebaut waren, ist ein humoser Lehmboden mit etwa 40 p.C. Sand, die Tiefe der Ackerkrume beträgt 12 Zoll, der Untergrund besteht aus Thon. Die Vorfrucht war 1859 Sommerweizen, zu welchem per Metzen 65 Ctr. Stalldünger verwendet wurden. Nach abgefechsetem Sommerweizen wurde die Stoppel feucht untergepflügt und mit dem Untergrundpfluge auf 12 Zoll vertieft. Die Rübensaat wurde am 1. Mai ohne Düngung in Reihen von 16 Zoll bestellt. Im Jahre 1859 wurden die Rüben am 5. und 25. August, 13. und 22. September, 8. und 21. October und 5. November untersucht; im Jahre 1860 hingegen am 5. und 25. October und 5. November. Zur Untersuchung wurden gewöhnlich 12 Stück Rüben verwendet, und die einzelnen Bestimmungen gesondert an jeder Rübe vorge-

nommen, wenn es die Grösse derselben erlaubte. Die Untersuchungen der Rüben bezogen sich auf die folgenden Punkte: 1) Bestimmung des absoluten Gewichtes der einzelnen Rüben. 2) Bestimmung der Gradhaltigkeit des Saftes mittelst des Saccharometers. 3) Bestimmung des Aschengehaltes des Rübensaftes durch Einäschern desselben. 4) Bestimmung des Zuckergehaltes des Rübensaftes durch Polarisation. 5) Durch Rechnung wurde aus den direct gefundenen Daten das Verhältniss zwischen Zuckergehalt des Saftes und der Saccharometeranzeige gefunden. Es ergaben sich nun in den einzelnen genannten Perioden in beiden Jahren die folgenden Daten als Mittelzahlen der einzelnen Bestimmungen in den verschiedenen Perioden.

	Mittelgewicht der Rüben.		Saccharometeranzeige des Saftes.	Zuckergehalt des Saftes.	Von der Saccharometeranzeige ist		Salzgehalt des Saftes.	Zahl der einzelnen Untersuchungen.
	Pfd.	Loth.			Zucker.	Nicht-Zucker.		
1859, 5. August	—	31	12,5	8,81	0,70	0,30	0,91	5
1860, 5. „	—	26	11,2	8,62	0,73	0,27	0,87	11
1859, 25. „	1	15	14,3	7,80	0,68	0,32	1,93	4
1860, 25. „	—	28	12,2	9,30	0,76	0,24	0,64	9
1859, 13. September	1	8	12,8	8,93	0,69	0,31	1,05	4
1860, 5. „	—	24	12,2	9,53	0,78	0,22	0,59	9
1859, 22. „	1	22	13,6	9,93	0,73	0,27	0,93	6
1860, 25. „	1	18	12,7	10,12	0,81	0,19	0,58	12
1859, 8. October	1	25	13,3	9,92	0,73	0,27	0,82	11
1860, 5. „	1	5	15,4	12,17	0,79	0,21	0,56	12
1859, 21. „	1	28	14,7	10,51	0,71	0,29	1,04	12
1860, 25. „	1	6	16,2	13,30	0,82	0,18	0,76	12
1859, 5. November	1	11	15,0	10,93	0,75	0,25	0,89	7
1860, 5. „	1	13	16,4	13,44	0,82	0,18	0,82	12

Folgerungen lassen sich eben nur aus diesen verschiedenen Mittelzahlen in den verschiedenen Vegetationsperioden der Rüben machen, indem die einzelnen Untersuchungen viel zu viel Schwankungen zeigen.

Wenn nun auch im Allgemeinen eine Zuckerzunahme im Safte mit zunehmender Reife der Rüben stattfand, so zeigen sich doch selbst in den Durchschnittszahlen in den einzelnen Perioden sehr bedeutende Schwankungen. Ja in einigen Perioden fand sogar eine Zuckerabnahme statt. Ich hebe zur besseren Uebersicht die betreffenden Zahlen heraus.

Es betrug im Jahre 1859 am:

	die Zucker-zunahme.	die Zucker-abnahme.
25. August		1,01
13. September	1,13	
22. „	1,00	
8. October		0,01
21. „	0,59	
5. November	0,42	

Es betrug im Jahre 1860 am

	die Zucker-zunahme.	die Zucker-abnahme.
25. August	0,68	
5. September	0,23	
25. „	0,59	
5. October	2,05	
25. „	1,13	
5. November	0,14	

Wie bedeutend überdiess die Schwankungen in dem Zuckergehalt des Saftes bei einzelnen Rüben waren, zeigt die Zusammenstellung der grössten und kleinsten Zuckergehalte der Säfte einzelner Rüben in den verschiedenen Perioden.

Es waren am:

	der kleinste Zuckergehalt.	der grösste Zuckergehalt.
5. August 1859	8,05	9,96
5. „ 1860	6,79	9,96
25. „ 1859	7,54	8,34
25. „ 1860	7,32	11,03
13. September 1859	8,05	10,75
5. „ 1860	7,54	12,88
22. „ 1859	8,34	11,83
25. „ 1860	8,34	13,12
8. October 1859	6,85	12,88
5. „ 1860	11,03	13,64
21. „ 1859	5,89	13,64
25. „ 1860	10,51	14,66
5. November 1859	9,13	12,34
5. „ 1860	11,55	14,93

Der Zuckergehalt des Rübensaftes in den verschiedenen Vegetationsperioden der Rüben steht mit der Grädigkeit *desselben in* einem geraden Verhältniss. Je mehr

Grade die Säfte am Saccharometer zeigten, desto zuckerreicher waren auch dieselben. Mit dem Zucker nahm demnach auch der Nichtzucker (die Mehranzeige des Saccharometers über den Procentengehalt des Saftes an Zucker) in den Rüben mit fortschreitender Entwickelung zu. Das Verhältniss zwischen der Zunahme an Zucker und Nichtzucker bei den Säften in den einzelnen Perioden war jedoch kein gleiches.

Es war von der Saccharometeranzeige:

	Zucker.	Nichtzucker.
5. August 1859	0,70	0,30
25. „ 1859	0,68	0,32
13. September 1859	0,69	0,31
22. „ 1859	0,73	0,27
8. October 1859	0,73	0,27
21. „ 1859	0,71	0,29
5. November 1859	0,75	0,35

Es war von der Saccharometeranzeige an:

	Zucker.	Nichtzucker.
5. August 1860	0,73	0,27
25. „ 1860	0,76	0,24
5. September 1860	0,78	0,22
25. „ 1860	0,81	0,19
5. October 1860	0,79	0,21
25. „ 1860	0,82	0,18
5. November 1860	0,82	0,18

Ersichtlich hat sich in beiden Jahren mit fortschreitender Entwickelung der Pflanzen auch das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker im Safte geändert und zwar zu Gunsten des Zuckers, indem im Safte mit fortschreitender Vegetation der Zucker im Verhältniss zum Nichtzucker auch zunahm. Wenn diess auch nicht constant in jeder Periode stattfand, so doch im Allgemeinen.

In Bezug auf den Zuckergehalt und Grösse der Rüben lässt sich aus den einzelnen Untersuchungen in den verschiedenen Perioden ungezwungen nur ziemlich schwierig ein bestimmtes Verhältniss finden. Im Allgemeinen scheinen Rüben über 2 Pfund schlechter zu sein als Rüben unter diesem Gewicht.

Was den Aschengehalt der Rübensäfte anbelangt in den verschiedenen Entwickelungsperioden der Rüben, so zeigt sich aus den erhaltenen Daten weder mit fortschreitender Entwickelung der Rüben, noch mit dem Zuckergehalt derselben, noch in irgend einer anderen Hinsicht eine Gesetzmässigkeit. Es ist diess ein Umstand, der uns wohl nicht wundern kann; denn existirt, woran nicht zu zweifeln ist, irgend eine Beziehung zwischen dem Salzgehalt und Zuckergehalt des Saftes, so ist diess wohl nur in Beziehung auf den thatsächlichen Salzgehalt, d. h. auf die Gesammtmenge der organischen und unorganischen Salze des Saftes der Fall. Durch Einäscherung des Rübensaftes erhält man jedoch nur die unorganischen Salze (Asche) des Saftes und diese schon theilweise durch Hitze und gegenseitige Einwirkung beim Veraschen ziemlich verändert.

IV. Oelgehalt der Rüben.

Im Mittel von 10 bei verschiedenen Rüben unternommenen Bestimmungen des mit Aether ausziehbaren Fettgehaltes stellt sich derselbe auf 0,13 p.C. der Trockensubstanz.

V. Versuche mit Rübensamen.

Der Zuckerrübensamen gelangt unter den günstigsten Verhältnissen in 10—12 Tagen zum Keimen. Bei 6 Zoll Tiefe im Boden keimt der Samen noch, diess dürfte aber ziemlich die äusserste Grenze sein. Ehe der Samen zum Keimen gelangt, nimmt er 186 p.C. tropfbar flüssiges Wasser auf. Die hierüber unternommenen Versuche waren:

Gewicht des Samens						1,52 Grm.
„	nach 24	Stunden	im	Wasser		2,98 „
„	„ 48	„	„	„		3,38 „
„	„ 70	„	„	„		3,35 „
„	„ 94	„	„	„		3,35 „

Demnach Wasser aufgenommen 1,83 Grm. = 186,19 p.C.

Der Wassergehalt dieser lufttrocknen Samen betrug vor dem Versuche 5,39 p.C. Die Samen haben demnach fast das Doppelte des eigenen Gewicht an Wasser endosmotisch aufgenommen.

Viel geringer ist die Menge des Wassers, welche der lufttrockene Rübensamen mit 5,39 p.C. Wasser in einer mit Wasserdunst gesättigten Atmosphäre hygroskopisch aufnehmen kann. Sie betrug 7 p.C.

Gewicht der Samen						2,01	Grm.
„	nach 24	Stunden	in	Wasserdunst		2,10	„
„	„ 48	„	„	„		2,14	„
„	„ 70	„	„	„		2,16	„
„	„ 94	„	„	„		2,16	„
		aufgenommenes		Wasser		0,15	Grm.

entspricht 7,46 p.C.

Das hygroskopisch aufgenommene Wasser reicht nicht aus, um den Samen zum Keimen anzuregen, hierzu ist tropfbar flüssiges Wasser nöthig. Während die Samen demnach endosmotisch fast das doppelte eigene Gewicht an Wasser aufnehmen, können sie hygroskopisch nur etwa den 14. Theil des eigenen Gewichtes aufnehmen. Die Samen, ausgetrocknet, nehmen in mit Wasserdunst gesättigter Atmosphäre rasch die Menge des Wassers, welches sie im lufttrocknen Zustande enthalten, wieder auf.

LXXI.

Ueber einige Verbindungen und Substitutionsproducte des Acetons.

Von

Dr. **E. Mulder** in Delft.

I. Phosphorigsaurer Acetonbaryt.

Bei Einwirkung von Jod und Phosphor auf Aceton in der Wärme, Behandlung des nach vollendeter Einwirkung Zurückgebliebenen mit Wasser, Neutralisation der wässrigen Auflösung mit kohlensaurem Baryt, Eindampfung des Filtrats und Auskochung des Zurückgebliebenen

mit Alkohol, erhielt Kane (Pogg. Ann. XLIV, 487) einen farblosen Körper von dieser procentischen Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	20,4	19,49
Wasserstoff	4,0	3,65
Baryt	43,8	44,0

woraus er die Formel $C_3H_6B_4PO_2$ (C = 12, P = 31) berechnete. Zur Bereitung dieses Körpers löste ich 10 Gewichtsth. Jod auf in 15 Gewichtsth. Alkohol und fügte hinzu 2 Gewichtsth. Phosphor. Diese Mischung wurde einige Tage in einer Retorte auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich nach der Abkühlung eine consistente Masse bildete, und weiter nach der eben genannten Methode von Kane behandelt. Ich fand für die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	18,68
Wasserstoff	3,87

Dieser Körper ist jedoch nicht chemisch rein, er ist nur zum Theil auflöslich in Wasser, indem er noch etwas Jod enthält. Um diesen Körper so rein als möglich zu erhalten, wurde die durch Einwirkung von Jod, Aceton und Phosphor erhaltene Mischung mit Wasser digerirt, die Auflösung filtrirt, das Filtrat mit Quecksilber geschüttelt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Nach Filtration wurde die Auflösung mit Alkohol gefällt, das Präcipitat nach dem Abfiltriren aufgelöst in Wasser, nochmals präcipitirt mit Alkohol und dieses wiederholt bis die wässrige Auflösung mit Salpetersäure und Amylum keine Reaction mehr gab auf Jod. Diese Auflösung wurde dann mit Alkohol präcipitirt und das Präcipitat im Vacuo getrocknet. Auf diesem Wege erhält man einen farblosen amorphen Körper. Er ist vollkommen auflöslich in Wasser, unauflöslich in Alkohol. Aus der wässrigen Auflösung wird er mit Alkohol gelatinös gefällt, in Wasser ist er leicht auflöslich. Beim Erhitzen entwickelt er einen starken Geruch nach Phosphorwasserstoff. Er ist brennbar und hinterlässt beim Verbrennen phosphorsauren Baryt. Bei 100° C. getrocknet in einem Strom von trockner Luft, fand ich für die procentische Zusammensetzung:

		$C_3H_6BaPO_3$.
Kohlenstoff	18,89	18,99
Wasserstoff	3,62	3,16
Baryt	39,41	40,3

Bei dieser Reinigungsmethode erhält man von einem halben Liter reines Aceton kaum so viel als nöthig ist für eine Elementaranalyse, und doch bleibt immer etwas von einem Jodsubstitutionsproducte im Körper zurück. Aus dem Mitgetheilten folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass dieser Körper phosphorigsaurer Acetonbaryt ist:

$$2.C_3H_6BaPO_3 = P_2O_3 + 2.C_3H_6O + Ba_2O.$$

Die wässrige Auflösung dieses Salzes wird durch in Wasser auflösliche kohlensaure und schwefelsaure Salze gefällt. Kohlensaures Natron giebt ein Präcipitat von kohlensaurem Baryt, indem die Auflösung phosphorigsaures Acetonnatron enthält, das bei Eindampfung der Auflösung zurückbleibt als ein farbloser, amorpher, in Alkohol ziemlich auflösbarer Körper. Auf ähnliche Weise erhält man das Kaliumsalz. Statt kohlensaures Natron und Kali kann man auch schwefelsaures Natron und Kali anwenden, in welchem Falle man ein Präcipitat erhält von schwefelsaurem Baryt. Das Kupfersalz entsteht bei Präcipitirung von phosphorigsaurem Acetonbaryt mit schwefelsaurem Kupfer. Setzt man zur Auflösung des Baryumsalzes etwas Alkohol, jedoch nicht so viel, dass ein Präcipitat entsteht, und Kieselfluorwasserstoffsäure, so bildet sich ein Präcipitat von Kieselfluorbaryum. Bei Eindampfung des Filtrats wird man wahrscheinlich phosphorigsaures Aceton erhalten. Die geringe Quantität, über welche ich zu verfügen hatte, veranlasste mich, diese Untersuchung vorläufig nicht weiter fortzusetzen.

II. Verhalten des Acetons gegen einige Säuren.

Bei Einwirkung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure auf Aceton entstehen viele Producte aber keine Verbindung von Aceton mit Schwefelsäure. Diess ist auch der Fall bei Einwirkung von wasserfreier, glasartiger und gewöhnlicher Phosphorsäure auf Aceton, wie es,

dass die Körper bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmung auf Aceton einwirken.

III. Verhalten des Acetons zu gasförmigem Phosphorwasserstoff.

Das Aceton nimmt fast drei Mal sein Volumen an gasförmigem Phosphorwasserstoff auf. Die Auflösung wurde in einer mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen gläsernen Röhre während einiger Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Unter diesen Umständen verbinden die beiden Körper sich nicht mit einander.

IV. Brom und Aceton.

1) Einfach-Bromaceton, C_3H_5BrO.

Fügt man Brom zu Aceton in solcher Menge, dass sie nicht hinreicht, um damit Einfach-Bromaceton zu bilden, setzt dann Wasser zur Flüssigkeit, wäscht das Oel, welches sich abscheidet, mit Wasser, und filtrirt dasselbe mehrmals durch Papier zur Reinigung von etwas darin enthaltenem Wasser, so bekommt man einen farblosen flüssigen Körper, welcher bald zersetzt wird. Zwei Mal so schnell als möglich bereitet und gereinigt gab er mir in 100 Gewichtsth. an Brom 54,5 bis 53,3 p.C. (die Formel C_3H_5BrO fordert 58 p.C.).

2) Vierfach-Bromaceton.

Durch Zusatz von Brom zu Aceton unter Erwärmung erhielt ich eine geringe Quantität eines krystallisirten Körpers, welchen ich anfänglich für Paraceton hielt; bei der Analyse aber zeigte sich, dass es Brom enthält, und ein Hydrat ist von Vierfach-Bromaceton. In grosser Quantität erhielt ich diesen Körper, indem ich zu 1 Gewichtsth. Aceton, das mit einer Frostmischung umgeben war, allmählich 10 Gewichtsth. Brom fügte, die Masse nach Einwirkung zwei Tage sich selbst überliess, darnach mit Wasser wusch, in verdünntem Alkohol auflöste, Wasser hinzufügte und die von den Krystallen des Fünffach- und Vierfach-Bromacetons

getrennte Flüssigkeit während einiger Zeit sich selbst überliess, wobei sich prismatische und tafelförmige Krystalle, frei von Fünffach-Bromaceton absetzten. Diese Krystalle wurden mit Filtrirpapier so viel wie möglich gereinigt. Ich fand für die procentische Zusammensetzung:

		$C_3H_3Br_4O+4$ aq.
Kohlenstoff	7,93	8,07
Wasserstoff	2,39	2,24
Brom	71,46	71,74

Dieser Körper ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, auflöslicher als Fünffach-Bromaceton in verdünntem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 42—43°. Bei starker Erhitzung giebt er Krystallwasser (unter 100°) und es bleibt ein flüssiger Körper zurück, der nicht wieder fest wird, bei höherer Temperatur wird auch Brom frei. Vierfach-Bromaceton ist nicht sublimirbar, bei Erwärmung giebt es aber pulverisirt und bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt ein Sublimat von einem farblosen, in langen Nadeln krystallisirenden Körper. Es ist nicht möglich, Vierfach-Bromaceton einige Tage ohne Entstehung dieses Körpers zu bewahren. Vierfach-Bromaceton wird zersetzt bei Vermengung mit Kalkhydrat, von Kali, worin es auflöslich ist, von Ammoniak und Schwefelammonium, wobei es, wie mit Kali, eine dunkelrothgefärbte Flüssigkeit giebt. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei Erwärmung zersetzt von Schwefelsäure, so auch von Salpetersäure. Merkwürdigerweise ist es auffallend auflöslich in rother rauchender Salpetersäure, woraus es durch Wasser gefällt wird, während ein Uebermaass von Wasser es wieder auflöst.

3) Fünffach-Bromaceton, C_3HB_5O.

Fügt man Brom in kleinen Antheilen zu Aceton und und zwar auf 1 Gewichtsth. Aceton fast 12 Gewichtsth. Brom, so bekommt man eine dunkelrothgefärbte syrupartige Masse. Thut man diese in Alkohol und fügt zur Auflösung etwas Wasser, so entsteht eine Trübung, welche bald verschwindet, indem sich ein ölförmiger Körper abscheidet. *Decantirt* man jetzt die klare rothgefärbte Flüssigkeit, so

wird sie bald farblos, während sich eine grosse Quantität farbloser nadelförmiger Krystalle absetzt. Diese Krystalle wurden gereinigt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, oder Behandlung unter Erwärmung auf dem Wasserbade mit rother rauchender Salpetersäure, Reinigung der Masse mit Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Ich fand für die procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	C_3HBr_5O.
Kohlenstoff	8,36	7,97	7,94
Wasserstoff	0,39	0,33	0,22
Brom	88,55	—	88,29

Dieser Körper ist also Fünffach-Bromaceton. Die zweite Kohlenstoffbestimmung wurde mit Krystallen ausgeführt, die durch rothe rauchende Salpetersäure gereinigt waren, welche zur Reinigung sehr bequem ist. Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist nach beiden Reinigungen ungefähr 75°. Der Erstarrungspunkt differirt sehr. Bisweilen bleibt der Körper flüssig bei gewöhnlicher Temperatur, um dann auf einmal fest zu werden. Fünffach-Bromaceton ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, ein wenig auflöslich in rother rauchender Salpetersäure. Bei starker Erhitzung entwickelt sich BrH und Brom. Die alkoholische Auflösung besitzt eine stark saure Reaction. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure nicht darauf ein; beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelt sich Brom und schweflige Säure.

4) Ueber die Identität von Bromoxaform und Fünffach-Bromaceton*); nähere Angabe der Eigenschaften des Fünffach-Bromacetons.

Bei Vergleichung der Eigenschaften des Fünffach-Bromacetons mit denen des Bromoxaforms, welches Cahours**) bei Einwirkung von Brom auf citronensaures Kalium erhalten hat, habe ich mich überzeugt, dass beide ein und derselbe Körper sind. Cahours gab für die Formel dieses

*) S. dies. Journ. XXXVI, p. 442; u. XLI, p. 66.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. Sér. 3, Tom. XIX., p. 490.*

Körpers $C_3HBr_5O_2$(C = 12), während die Formel des Fünffachbromacetons ist: C_3HBr_5O. Der Körper wurde von Cahours durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Nach meiner Erfahrung jedoch ist C_3HBr_5O allein nur durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol ziemlich rein zu bekommen, und sehr rein bei Behandlung anfänglich mit rother rauchender Salpetersäure. Ich glaube auch gefunden zu haben, dass absoluter Alkohol auf Fünffachbromaceton unter Erwärmung einigermassen zersetzend einwirkt. Fünffachbromaceton und Bromoxaform krystallisiren beide in nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen, sie sind beide unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Cahours giebt für den Schmelzpunkt 74—75°, während ich den des Fünffachbromacetons ungefähr zu 75° fand. Beide Körper werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt von Schwefelsäure und Salpetersäure, und sind auflöslich in concentrirtem Kali. Es bestehen jedoch zwei Verschiedenheiten zwischen beiden Körpern. Bei der trocknen Destillation von Bromoxaform erhielt Cahours farblose Nadeln, indem zugleich Brom frei wurde; ich konnte jedoch diese Nadeln nicht erhalten. Es scheint, dass der Körper von Cahours einen flüchtigen Nebenbestandtheil enthielt. Eine zweite Verschiedenheit findet sich in dem Verhalten des Kalis zu beiden Körpern. Nach Cahours wird sein Bromoxaform beim Erwärmen mit Kali zersetzt in Bromkalium, Bromoform und oxalsaures Kali. Bei Erhitzung von Fünffachbromaceton mit Kali erhielt ich ebenfalls Bromkalium und Bromoform, aber weder mit concentrirter noch mit verdünnter Kalilauge eine Spur von oxalsaurem Kali. Im Gegentheil beobachtete ich eine Gasentwicklung, welcher Cahours nicht erwähnt. Es fand sich, dass das entwickelte Gas Kohlenoxyd ist. Das Freiwerden von Kohlenoxyd macht es sehr wahrscheinlich, dass anfänglich Oxalsäure gebildet wird, welche dann von Wasserstoff in *statu nascenti* reducirt wird zu Kohlenoxyd:

$$C_3HBr_5O + 3.H_2O = C_2H_2O_4 - CHBr_3 + 2.BrH + 2.H$$

Fünffach-Bromaceton.

und

$$C_2H_2O_4 + 2H = 2.CO + 2.H_2O.$$

Nach dem Mitgetheilten wird es sehr wahrscheinlich, dass das Bromoxaform von Cahours Fünffachbromaceton ist. Dazu kommt, dass Cahours selbst bei Einwirkung von Brom auf citronensaures Kali einen flüssigen Körper bekommen hat von derselben Zusammensetzung wie Dreifachbromaceton, indem übrigens aus Citronensäure bei trockner Destillation Aceton erlangt wird.

V. Umsetzung von Aceton in Oxalsäure.

Zu 30 C.C. rother rauchender Salpetersäure, welche sich in einem langen und weiten gläsernen Rohre befindet, werden allmählich tropfenweise 20 C.C. Aceton gefügt. Es findet eine sehr starke Einwirkung statt. Man bemerkt hier dasselbe Phänomen wie bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Aceton, im Anfange nämlich ist die Einwirkung kaum merkbar, sie wird aber nach Verlauf einiger Zeit desto stärker. Lässt man die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung einige Stunden in Ruhe, so setzt sich allmählich eine grosse Quantität farbloser Krystalle ab, welche bei näherer Untersuchung sich als Oxalsäure ausweisen.

Den Kohlenstoffgehalt des Bleisalzes fand ich zu 8,2 p.C. während die Formel $C_2Pb_2O_4$(C=12) 8,1 p.C. fordert.

Die Umsetzung des Acetons in Oxalsäure lässt sich also ausdrücken:

$$C_3H_6O + 7.O = C_2O_4H_2 + CO_2 + 2.H_2O.$$

Betrachtet man das Aceton als $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$, durch welche Constitutionsformel sich die auf Aceton bezüglichen Thatsachen sehr gut ausdrücken lassen, so ist es wahrscheinlich, dass der Kohlenstoff von CH_3 zu Kohlensäure oxydirt, und C_2H_3O in Oxalsäure umgesetzt wird. Vergebens aber suchte ich Essigsäurehydrat, oder geschmolzenes essigsaures Blei durch rothe rauchende Salpetersäure in Oxalsäure umzusetzen. Auch wurde Essigsäure nicht umgesetzt in Oxalsäure, beim Durchleiten von Dämpfen der Essigsäure und Untersalpetersäure durch ein U-förmiges Rohr, welches erwärmt wurde bis zur Temperatur von ungefähr 150° C.

VI. Acetonroth.

Fügt man zu 30 C.C. Aceton in einer Schaale allmählich 10 C.C. rothe rauchende Salpetersäure, so findet im Anfange wenig Einwirkung statt, es wird aber die Einwirkung nach Verlauf einiger Zeit sehr stark. Diese starke Einwirkung lässt man einige Augenblicke fortdauern, und fügt dann eine grosse Quantität Wasser zur Masse, wobei sich ein ölförmiger Körper absetzt, schwerer als Wasser. Dieser Körper ist unauflöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Von Schwefelwasserstoffwasser wird er theilweise zersetzt, und theilweise auflöslich gemacht, dagegen wird er von Schwefelammonium leicht zersetzt und auflöslich gemacht. Er scheint wenig beständig und schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zersetzt zu werden. Dieser Körper ist jedoch wahrscheinlich nicht chemisch rein. Wird dieser Körper nach theilweiser Reinigung mit Wasser in einer verdünnten Auflösung von Schwefelammonium aufgelöst, die Auflösung eingedampft, nach Eindampfung mit Alkohol behandelt, das Zurückgebliebene in verdünntem Alkohol aufgelöst, filtrirt (zur Abscheidung von Schwefel) und eingedampft, so erhält man einen amorphen, braun gefärbten, Stickstoff enthaltenden, nicht sublimirbaren Körper. Dieser Körper ist auflöslich in Wasser, wenig auflöslich in Alkohol, mit dunkelrother Farbe, sehr auflöslich in Salzsäure und Schwefelsäure. Die rothe Auflösung in Salzsäure wird vollkommen entfärbt bei Hinzusetzung von etwas Zink, die Farbe jedoch entweder beim Schütteln mit Luft, noch bei Zusatz von Salpetersäure regenerirt.

LXXII.

Notizen über einige Nicotinverbindungen.

Von

Th. Wertheim.

Auf Seite 191—193 des 4. Bandes seiner organ. Chem. beschreibt Ch. Gerhardt mehrere von mir dargestellte Verbindungen des Nicotins. Die nachstehenden Notizen sind nun dazu bestimmt, einige Details der Darstellung, die in dem angeführten Lehrbuche keinen Platz finden konnten, um die analytischen Versuche mitzutheilen, durch welche die Formeln jener Verbindungen festgestellt wurden. Diess gilt von den unter I—VI aufgeführten Verbindungen, während die von VII—IX abgehandelten Substanzen erst später von mir dargestellt wurden und hier zum ersten Male beschrieben werden sollen.

I. *Salzsaures Nicotinquecksilberchlorid* = $C_{10}H_{14}N_2 . HCl, 8.HgCl$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist an der citirten Stelle des Gerhardt'schen Lehrbuchs mit hinreichender Ausführlichkeit beschrieben.

Die Analyse gab folgende Werthe:

1) 1,1580 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,3967 Kohlensäure, 0,1252 Wasser und 0,7230 Quecksilber.

2) 0,9798 Grm. von anderer Bereitung gaben unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,3344 Kohlensäure, 0,1022 Wasser und 0,6070 Quecksilber.

3) 0,5143 Grm. der ersten Bereitung gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,5247 Chlorsilber.

4) 1,2221 Grm. der zweiten Bereitung gaben bei derselben Behandlung 1,2265 Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischer Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
C	9,34	9,31	9,36
H	1,23	1,16	1,17
Hg	62,44	61,95	62,38
Cl	25,24	24,81	24,91
N	—	—	2,18
			100,00

II. *Nicotinquecksilberjodid* = $C_{10}H_{14}N_2(HgJ)$.

Zu den in Gerhardt's Lehrbuch angeführten Daten über die Darstellung ist gleichfalls nichts Wesentliches beizufügen.

0,4903 unter der Glocke der Luftpumpe getrocknete Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,3450 Kohlensäure, 0,1000 Wasser und 0,1581 Quecksilber.

Diess giebt für die procentische Zusammensetzung folgende Ziffern.

	Gefunden.	Berechnet.
C	19,19	19,48
H	2,27	2,27
N	—	4,55
Hg	32,25	32,47
J	—	41,23
		100,00

III. *Einfach-Nicotinsilbernitrat* = $C_{10}H_{14}N_2NO_3Ag$.

Man erhält diese Verbindung in Form von schönen, glasglänzenden salpeterähnlichen Prismen, indem man eine ziemlich verdünnte kalte alkoholische Lösung von etwas mehr als 1 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd mit einer kalten alkoholischen Lösung von 1 Aeq. Nicotin mischt und die Lösung nach einiger Zeit von den mit reducirtem Silber verunreinigten ersten Antheilen der Krystallisation abfiltrirt.

1) 0,9010 Grm. unter der Glocke der Luftpumpe getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0,2915 metallisches Silber.

2) 0,7863 von einer zweiten Bereitung hinterliessen bei der gleichen Behandlung: 0,2585 metallisches Silber.

3) 0,2030 Grm. von der ersten Bereitung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,2684 Kohlensäure und 0,0790 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgendem procentischen Ansatze:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
C	36,08	—	36,14
H	4,32	—	4,22
N	—	—	12,65
O	—	—	14,46
Ag	32,35	32,88	32,53
			100,00

IV. *Zweifach-Nicotinsilbernitrat* $= 2(C_{10}H_{14}N_2)NO_3Ag$.

Mischt man kalte weingeistige Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Nicotin, so erfolgt nach wenigen Augenblicken eine schwärzliche Trübung der Flüssigkeit, indem sich Krystalle der vorhergehenden Verbindung, gemischt mit reducirtem Silber ausscheiden. Filtrirt man alsdann die Flüssigkeit rasch von der ausgeschiedenen Krystallisation ab, so scheiden sich aus derselben nach etwas längerem Stehen durchsichtige und glänzende Krystalle ab, die sich als sechsseitige Tafeln darstellen und dem monoklinometrischen Krystallsysteme anzugehören scheinen.

1) 1,0290 Grm. der unter der Glocke der Luftpumpe getrockneten Verbindung hinterliessen beim Glühen: 0,2268 metallisches Silber.

2) 0,8880 Grm. von einer zweiten Bereitung hinterliessen 0,2005 metallisches Silber.

3) 0,2443 Grm. von der ersten Bereitung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,4331 Kohlensäure und 0,1298 Wasser.

Daraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	1.	
C	48,34	—	48,58
H	5,90	—	5,67
N	—	—	14,17
O	—	—	9,72
Ag	22,04	22,58	21,86
			100,00

V. *Jodnicotin* = $C_{10}H_{14}N_2J_2$.

Setzt man zu einer Auflösung von 20 Grm. Nicotin in 60 Grm. Aether eine Auflösung von 7,5 Grm. Jod in 80 Grm. Aether und lässt diese Mischung bei ziemlich niedriger Temperatur längere Zeit stehen, so bemerkt man folgende Veränderungen: Kurze Zeit nach der Vermischung scheidet sich eine tief dunkel braunrothe Masse von syrupartiger Consistenz aus; später bilden sich prachtvolle 1—2 Zoll lange und 1—2 Linien dicke Nadeln, die im durchfallenden Lichte dunkel rubinroth erscheinen, während sie im reflectirten Lichte dunkelblau schillern. Indem man sie auf einem Trichter mit enger Mündung mit Weingeist wäscht, reinigt man sie mit Leichtigkeit von dem anhängenden Syrup.

Der syrupartige Niederschlag scheint sich übrigens bei längerem Stehen theilweise in dieselben Krystalle umzusetzen.

1) 0,3947 Grm. der unter der Glocke der Luftpumpe getrockneten Krystalle gaben mittelst chromsauren Bleioxyds verbrannt: 0,3225 Kohlensäure und 0,0974 Wasser.

2) 0,4822 Grm. von derselben Bereitung gaben 0,3944 Kohlensäure und 0,1200 Wasser.

3) 1,0341 Grm. von derselben Bereitung lieferten nach dem Glühen mit Aetzkalk 1,3365 Jodsilber. Aus diesen Resultaten ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
C	22,29	22,25	22,10
H	2,74	2,76	2,58
N	—	—	5,16
J	—	—	70,16
			100,00

VI. *Chlorwasserstoffsaures Jodnicotin* = $C_{10}H_{14}N_2J_3HCl$.

1) 0,3664 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,2778 Kohlensäure und 0,0983 Wasser.

2) 0,3540 Grm. von einer anderen Bereitung gaben bei derselben Behandlung 0,2765 Kohlensäure und 0,0908 Wasser.

Aus diesen Zahlen resultirt nachstehende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
C	20,68	21,30	20,71
H	2,68	2,85	2,59
N	—	—	4,85
J	—	—	65,74
Cl	—	—	6,11
			100,00

VII.

Löst man Phosphor in einer Mischung gleicher Gewichtstheile von Benzol und Weingeist oder von Chloroform und Weingeist auf und setzt so viel einer alkoholischen Lösung von Nicotinjodid hinzu, als bei schwacher Erwärmung des Gemisches vollkommen entfärbt wird, so scheiden sich aus der Flüssigkeit nach dem Erkalten und Verdunsten des überschüssigen Lösungsmittels kleine farblose Krystallnadeln einer neuen Verbindung in reichlicher Menge aus. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

1) 0,3324 Grm. Substanz gaben unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,3558 Kohlensäure und 0,1172 Wasser.

2) 0,4817 Grm. von einer andern Bereitung gaben bei derselben Behandlung: 0,5128 Kohlensäure und 0,1693 Wasser.

3) 1,2972 Grm. von letzterer Bereitung gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk: 1,4621 Jodsilber.

Diese Zahlen ergeben nachstehende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
C	29,19	29,03	28,71
H	3,92	3,91	3,83
N	—	—	6,70
J	60,70	—	60,76
			100,00

Die beigefügte Berechnung entspricht aber der Formel von jodwasserstoffsaurem Nicotin $= C_{10}H_{14}N_2 2.HJ$.

Die Einwirkung des Phosphors auf das dreifache Jodnicotin ist hierbei leicht zu erklären Da nämlich das dreifach Jodnicotin, so sehr es auch der Zersetzung auf trocknem

Wege widersteht, schon durch schwache Erwärmung mit Wasser unter Abscheidung von freiem Jod zersetzt wird, so kann es wohl nicht auffallen, dass sich der Phosphor gegen die weingeistige Lösung dieser Verbindung ganz so wie gegen in Weingeist gelöstes freies Jod verhält, wobei sich natürlich in dem vorliegenden Falle die gebildete Jodwasserstoffsäure mit dem vorhandenen Nicotin zu dem entsprechenden Salze vereinigen muss.

VIII.

Kocht man die alkoholische Lösung des jodwasserstoffsauren Nicotins mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd im Ueberschusse und filtrirt die noch heisse Lösung nach einiger Zeit vom unaufgelöst gebliebenen Quecksilberoxyd ab, so scheidet sich aus derselben beim freiwilligen Verdunsten in Form einer harten und glänzenden Krystallkruste eine quecksilberhaltige Verbindung ab.

0,7289 Grm. dieser Verbindung gaben nach dem Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4527 Kohlensäure, 01424 Wasser und 0,1998 Quecksilber.

Hiernach lässt sich folgende procentische Zusammensetzung berechnen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	16,94	16,76
H	2,17	1,96
Hg	27,41	27,93
N	—	3,91
J	—	49,44
		100,00

Ich glaube, trotz der Unvollständigkeit der vorliegenden analytischen Daten dieser Verbindung die Formel $C_{10}H_{14}N_2.HgJ$ beilegen zu können, weil ich durch ein entsprechend abgeändertes Verfahren die correspondirende Zinkverbindung darstellen konnte.

IX.

Trägt man nämlich in die siedend heisse wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Nicotins granulirtes Zink ein, so löst sich dasselbe in beträchtlicher Menge auf und

aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten in Form von sehr harten und blassgelb gefärbten Krystallen ein Körper aus, der, wie die Analyse ergab, die der eben angeführten Quecksilberverbindung entsprechende Zinkverbindung darstellt. Es gaben:

1) 0,2145 Grm. dieser Verbindung mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,2170 Kohlensäure und 0,0710 Wasser.

2) 0,8274 Grm. mittelst kohlensaurem Natron zersetzt und geglüht 0,1096 Zinkoxyd.

Aus diesen Daten ergiebt sich aber nachstehende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	20,27	20,65
H	2,70	2,41
N	—	4,82
J	—	60,93
Zn	10,64	11,19
		100,00

Demgemäss dürfen wohl die beiden zuletzt besprochenen Verbindungen als correspondirende Doppelverbindungen von 1 Aeq. Nicotin mit je 2 Aeq. Einfach-Jodquecksilber und Jodzink betrachtet werden.

LXXIII.

Ueber die Constitution organischer Verbindungen und Entstehung homologer Körper.

Von

Dr. **Friedrich Rochleder.**

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien Bd. XLIX.)

In einer im Jahre 1853 erschienenen Abhandlung (Sit-

zungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Decbr.

1853) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass homologe Verbindungen diejenigen sind, in welchen Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, ich habe gesagt, dass Aethyl nichts anderes sei als Methyl, in dem ein Aequivalent Wasserstoff substituirt ist durch ein Aequivalent Methyl. Dass die Essigsäure Ameisensäure sei, in der ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl vertreten ist, ergab sich daraus als nothwendige Folge.

Kolbe hat im Jahre 1854 diese Ansicht ebenfalls ausgesprochen. Ich schreibe diese Zeilen keineswegs, um hier einen Prioritätsstreit ins Werk zu setzen. Kolbe war durch seine Arbeiten, die eben so mühevoll als lohnend waren, zu dieser Ansicht geführt worden, und Niemand weiss diese Arbeiten mehr zu schätzen als ich. Er hat sie ausgesprochen, ohne noch meine Abhandlung gelesen zu haben. Allein ich finde mich genöthigt davon zu sprechen, weil Herr Erlenmeyer in einer *„Bemerkung zu einem Vortrage von Carius über die Ursache der Homologie"* in der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie Herrn Prof. Kolbe als den Ersten bezeichnet, der diese Ansicht ausgesprochen habe (im Jahre 1854).

Nachdem Kolbe die ebenso einfache als wahrscheinliche Ansicht ausgesprochen hatte, dass die Ameisensäure nichts als Kohlensäure sei, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch Wasserstoff ersetzt sei, schien es mir angezeigt, diese Anschauungsweise consequent durchzuführen.

Wenn die Ameisensäure nicht das Radical C_2HO_2, sondern das Radical C_2O_2 enthält, einerseits mit einem Aequivalent Wasserstoff, anderseits mit einem Aequivalent Sauerstoff verbunden, so ist es gerechtfertigt zu sagen, das Methyl ist nicht das Radical des Holzgeistes oder Methyloxydes, sondern das Methyloxyd und der Holzgeist enthalten das von C_2O_2 abgeleitete Radical C_2H_2, in dem Methyloxyd einerseits mit einem Atom Wasserstoff, anderseits mit einem Atom Sauerstoff verbunden, d. h. die Formel des Methyloxydes ist $\widehat{HC_2H_2O}$, die des Holzgeistes HC_2H_2OOH.

Niemand hält das Zinnoxydul für das Radical des *Zinnoxyds*, obwohl es durch Zufuhr von Sauerstoff in Zinn-

oxyd übergeht und das Zinnoxyd durch Verlust von Sauerstoff zu Zinnoxydul wird. Es ist nun ebensowenig gerechtfertigt von einem Radical Methyl zu sprechen. Das Radical Methyl kann nur als Verbindung des Radicals C_2H_2 mit einem Aequivalent Wasserstoff angesehen werden, wie das Sumpfgas als eine Verbindung des Radicals C_2H_2 mit 2 Atomen Wasserstoff.

Dem zu Folge muss die Essigsäure $\widehat{HC_2H_2C_2O_2}OOH$, der Weingeist $\widehat{HC_2H_2C_2H_2}OOH$ geschrieben werden. Es entstehen also die homologen Verbindungen, indem das zweiatomige Radical C_2H_2 sich in die Verbindungen einschiebt.

Die Untersuchungen von Kolbe über die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und einem Alkalimetalle auf organische Substanzen, die von Catton mit Erfolg weiter ausgedehnt wurden, sprechen zu Gunsten dieser Ansicht.

Wirkt Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium auf Alkohol, so entsteht Milchsäure. $\widehat{OC_2O_2O}$ u. $\widehat{HC_2H_2C_2H_2}OOH$, wirken in der Weise, dass ein extraradicales Sauerstoffatom der Kohlensäure sich mit dem extraradicalen Wasserstoffatom des Alkohols zu Wasser verbindet, während das zweite extraradicale Sauerstoffatom mit dem Kohlensäureradicale verbunden bleibt, das sich an das Radical C_2H_2 des Alkohols anlegt. $HO\widehat{OC_2O_2C_2H_2C_2H_2}OOH$ ist Milchsäure, nach einer Seite eine einbasische Säure, nach der andern Seite ein einatomiger Alkohol, wie Wislicenus bewiesen hat. Ganz analog ist die Zusammensetzung der Oxyessigsäure: $HO\widehat{OC_2O_2C_2H_2}OOH = C_4H_4O_6$. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumamalgam wird die Kohlensäure reducirt, das Radical C_2O_2 schiebt sich in die Zusammensetzung des Alkohols ein. $C_2O_2 + \widehat{HC_2H_2C_2H_2}OOH$ giebt $\widehat{HC_2H_2C_2H_2C_2O_2}OOH =$ $= C_6H_6O_4$ oder Propionsäure. Demnach stellt sich die Beziehung des Alkohols und des Aethylglykol einfach dar:

$\widehat{HC_2H_2C_2H_2OOH}$. $HO\widehat{OC_2H_2C_2H_2OOH}$
Alkohol. Aethylglykol.

$\widehat{HC_2H_2C_2O_2OOH}$. $HOOC_2O_2C_2O_2OOH$
Essigsäure. Oxalsäure.

$HO\widehat{OC_2H_2C_2O_2OOH}$
Oxyessigsäure als Zwischenglied.

Ich habe in der oben erwähnten Abhandlung von lückenhaften Verbindungen gesprochen. Dieser Ausdruck ist durch Jahre hindurch nicht weiter gebraucht worden, erst in letzter Zeit hat sich Würtz desselben bedient und ebenso Kekulé. Ich habe an meiner im Jahre 1853 gegebenen Vorstellung einige Aenderungen für nöthig gefunden.

Ich glaube, dass man zwei Classen von Verbindungen unterscheiden muss, die durch die Leichtigkeit, womit sie Elemente direct aufnehmen, um in constantere Verbindungen überzugehen, so wie durch ihre leichte Veränderlichkeit vor anderen Substanzen sich auszeichnen*).

Die eine Classe dieser Körper besteht aus Substanzen, welche nicht vollkommen gesättigt erscheinen, die wirklich lückenhaft sind.

Cyan ist eine Verbindung von einem Atom des fünfatomigen Stickstoffes mit C_2 das vieratomig ist und erst durch Aufnahme von K oder sonst einem Metall oder H wird auch die fünfte Affinitätseinheit des Stickstoffs gesättigt, es entsteht $N\left\{\begin{matrix}C_2\\H\end{matrix}\right.$ oder $N\left\{\begin{matrix}C_2\\M\end{matrix}\right.$. Die Cyansäure $N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right.$ ist eine lückenhafte Verbindung, es können die beiden mit dem fünfatomigen Stickstoff verbundenen Substanzen, das zweiatomige Kohlensäureradical und der Wasserstoff nur 3 von 5 Affinitätseinheiten sättigen. *Die zweite Classe* ist nach meiner Ueberzeugung ganz davon verschieden. Da finden sich keine Lücken vor, es sind dagegen in den dahin gehörigen Körpern Radicale enthalten, die ich in einander geschobene Radicale nennen möchte. Als Beispiel mögen der

*) Ich habe mich überzeugt, dass Pectin durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff aufnimmt; mit der Untersuchung dieses Vorganges bin ich eben beschäftigt.

Essigsäurealdehyd und die Acrylsäure sammt den abgeleiteten Körpern dienen.

Die Entstehung von Aldehyd = $C_4H_4O_2$ durch Destillation von ameisensaurem und essigsaurem Alkali, durch Entziehung von 2 Aeq. Wasserstoff aus Alkohol = $\widehat{HC_2H_2C_2H_2}OOH$, der leichte Uebergang in Essigsäure $\widehat{HC_2H_2C_2O_2}OOH$ durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff erklären sich gleich einfach, wenn man die Zusammensetzung des Aldehydes durch die Formel $\widehat{HC_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ ausdrückt. Der Aldehyd ist dieser Formel nach ein Hydrat, wie der Alkohol oder die Essigsäure, er enthält die 4 Affinitätseinheiten seines Kohlenstoffkernes durch ein Atom Wasserstoff, ein Atom Sauerstoff und ein Atom des zweiatomigen Radicals C_2H_2 neutralisirt. Allein es gelingt leicht das ineinander geschobene Radical in C_2H_2 und C_2O_2 oder C_2H_2 und C_2H_2 durch Zufuhr von 2 At. Wasserstoff oder Sauerstoff überzuführen. Tritt H_2 an den vieratomigen Kohlenstoffkern, so entsteht das zweiatomige Radical C_2H_2 und aus $\widehat{HC_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ wird $\widehat{HC_2H_2C_2H_2}OOH$. Wird O_2 zugeführt, so entsteht aus $\widehat{HC_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ die Essigsäure $\widehat{HC_2H_2C_2O_2}OOH$.

Der Aldehyd der Propionsäure ist consequent nach der Formel $\widehat{HC_2H_2C_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt. Der damit gleich zusammengesetzte Allylalkohol würde in seiner Constitution der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H\end{matrix}\right\}C_2\left\{\begin{matrix}\\C_2\widehat{H_2}OOH\end{matrix}\right.$ entsprechen. Alle vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffkernes sind hier durch 1 Aeq. H, das zweiatomige Radical C_2H_2 und durch das zweite Aequivalent des Radicals C_2H_2, das nach der anderen Seite mit 1 At. Sauerstoff verbunden ist, gesättigt. Der ungemein leichte Uebergang des Allylalkohols in Propylaldehyd ist nach der von diesem Aldehyd gegebenen Formel $\widehat{HC_2H_2C_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\OOH\end{matrix}\right.$ von selbst erklärlich, es findet eine einfache Verschiebung eines Wasserstoff- und eines Sauerstoffatomes Statt.

Die Ueberführung desselben in Propylalkohol gelingt desshalb wie die des Propylaldehyds in diesen Körper durch directe Wasserstoffzufuhr.

Die Constitution der Acrylsäure wird demnach durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H\end{matrix}\right\}C_2\left\{C_2\widehat{O_2}OOH$ repräsentirt. Es ist daraus die leichte Spaltung in Essigsäure und Ameisensäure unter Einwirkung von Alkalihydraten ersichtlich.

Die Entstehung des Aceton aus Essigsäure führt zu der Formel $\widehat{HC_2H_2C_2}\left\{\begin{matrix}C_2\widehat{O_2H}\\H\\H\end{matrix}\right.$. Durch Aufnahme von H_2 entsteht daraus $\widehat{HC_2H_2C_2}\left\{\begin{matrix}C_2\widehat{H_2}OOH\\H\\H\end{matrix}\right.$, ein vom Propylalkohol $\widehat{HC_2H_2C_2H_2C_2H_2}OOH$ verschiedener Körper, der durch Oxydation wieder in Aceton übergeht.

(Die Fähigkeit des Aceton, sich mit doppelt schwefligsaurem Alkali zu verbinden, die ich damals durch das Experiment nachgewiesen hatte, als die öfter erwähnte Abhandlung über die Constitution der organischen Verbindungen publicirt wurde und sich daselbst angemerkt findet, ist später noch von zwei Chemikern entdeckt worden.)

Es muss übrigens noch ein von dem Aceton, dem Propylaldehyd und Allylalkohol verschiedener Körper $C_6H_6O_2 = \widehat{HC_2H_2C_2O_2C_2H_2}H$ existiren, ausser dem Aether des Propylglykols der $= \widehat{OC_2H_2C_2H_2C_2H_2}O$ ist.

Die Bildung von homologen Körpern scheint in den Pflanzen in zwei auf einander folgenden Perioden unter Umständen in drei Phasen vor sich zu gehen.

Denken wir uns die Ameisensäure, entstanden aus Wasser und Kohlensäure, die ihren Sauerstoff ausser dem Radicale abgegeben hat, so wird die Essigsäure daraus nicht entstehen, indem C_2H_2 in die Zusammensetzung der Ameisensäure eingeht, sondern aus Ameisensäure wird Methylalkohol entstehen und aus diesem durch Aufnahme von C_2O_2 die Essigsäure u. s. w. Ebenso kann aus Ameisensäure durch Aufnahme von C_2O_2 die Oxalsäure sich bilden

und diese die entsprechenden Veränderungen durch Reduction erleiden.

Neben den Reductionsprocessen, welche in einer Auswechslung von Sauerstoff gegen Wasserstoff bestehen, wodurch z. B. aus Ameisensäure Methylalkohol gebildet wird, aus Nelkensäure = $C_{20}H_{12}O_4$ der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ entsteht u. s. w., gehen noch andere Reductionserscheinungen vor sich, die in einer reinen Sauerstoffentziehung bestehen. So wird Weinsäure zu Aepfelsäure in den Früchten von *Sorbus aucuparia* (Liebig), in dieser Weise entsteht die Bernsteinsäure neben der Aepfelsäure in dem Kraut des Wermuths. So bildet sich in den Gewürznelken wahrscheinlich aus dem Caryophyllin = $C_{20}H_{16}O_2$ eine Portion des sauerstofffreien Oeles = $C_{20}H_{16}$.

Auch directe Aufnahme von Wasserstoff hat in den Pflanzen Statt. So wird aus Angelicasäure die neben ihr gefundene Valeriansäure in einigen Pflanzen entstanden gedacht werden müssen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei den Versuchen, die Kolbe und Catton angestellt haben, es in allen Fällen gleichgültig ist, ob Kohlensäure auf eine Substanz bei Gegenwart von Kalium oder Natrium, Calcium oder Magnesium einwirkt. Versuche werden das bald entschieden haben. Es ist dieses vielleicht der Weg zur Erkenntniss, warum manche Verbindungen in den Pflanzen nicht ohne die Gegenwart gewisser Bodenbestandtheile gebildet werden können, warum in manchen Pflanzen Kali durch Natron, oder Kalk durch Bittererde ersetzt werden kann, in anderen nicht.

So sehr ich überzeugt bin, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs doppelt so hoch ist, als es früher angenommen wurde, dass also das, was ich in diesen Zeilen durch C_2 ausgedrückt habe, richtiger durch Ć oder C bezeichnet wird, so habe ich doch anderseits aus guten Gründen die Verdoppelung des Sauerstoffatomgewichtes nicht acceptirt. So lange es Salze in Menge giebt, die 3 oder 5 oder 7 u. s. w. Atome HO enthalten, so lange man wegen der Menge von Krystallwasser die Formeln solcher Salze verdoppeln müsste, wogegen alle anderen Gründe sprechen, so lange ist es *nicht angezeigt*, das Wasser H_2O zu schreiben. Wenn

eingewendet wird, wie Buttlerow gethan hat, dass nicht einzusehen ist, wodurch ein Atom Wasser, wenn dieses HO ist, mit anderen Oxyden, die vollkommen gesättigte Verbindungen darstellen, zu einem Ganzen zusammengehalten wird, so ist darauf zu erwiedern, dass die Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffs und des Wassers es denn doch nicht erklären würde, warum das saure oxalsaure Kali sich mit Oxalsäurehydrat oder das schwefelsaure Kali mit schwefelsaurer Thonerde verbinden kann. Was hält in dem Doppelsalz von Cyankalium mit Jodquecksilber die beiden Salze zusammen? Wenn O oder S u. s. w. mit einem Elemente oder Radicale verbunden sind, so legen sich andere Verbindungen, die O oder S extraradical enthalten, an, weil O oder S durch die Verbindung mit einem elektro-negativen Elemente oder Radicale elektro-positiv, durch Verbindung mit einem elektro-positiven Elemente oder Radicale elektro-negativ werden. O mit K verbunden und O mit H verbunden machen, dass das Kalihydrat bestehen kann, indem das an K und das an H gebundene O nicht gleichwerthig sind.

In dieser Beziehung könnte allerdings das Kalihydrat KΘH geschrieben werden. Aber aus demselben Grunde kann Wasser nicht HΘH oder Kali KΘK geschrieben werden, denn Θ, welches mit einem Aequivalent K oder H verbunden ist, kann nicht elektro-positiver oder negativer sein als Θ, welches mit einem zweiten Atom Kalium oder Wasserstoff vereinigt ist.

Wenn Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O$ und Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ u. Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ geschrieben wird, so ist nicht einzusehen, warum Wasser und Alkohol mit Chlorphosphor neben Oxychlorphosphor 2 Aeq. Salzsäure oder ein Aequivalent Salzsäure und ein Aequivalent Chloräthyl geben, während Aether sich nicht ändert, wenn er mit Chlorphosphor behandelt wird. Da, wie das Verhalten des Weingeistes zeigt, die geringe Affinität des Aethyls zum Chlor nicht die Ursache sein kann, so ist bei der gleichen Anordnung es unbegreiflich, warum Aether mit Chlorphosphor nicht zwei Aequivalente Chloräthyl

liefert. Wo fertiges Wasser vorhanden ist, dort wirkt der Chlorphosphor, wo es nicht vorhanden ist, kann er nicht darauf wirken. Diese Erklärung scheint mir einfach. Die Verdoppelung des Wassers zu $H_2\Theta$, weil es meist in dieser Masse wirkt, würde uns nöthigen z. B. die Formel des Bittermandelöls zu verdreifachen, weil es zu 3 At. mit Ammoniak in Wechselwirkung tritt; dass man die Formeln der wasserfreien Säuren und Oxyde verdoppelt, ist keine Nothwendigkeit, und nachdem die Körper zu einander eine um so grössere Affinität haben, um so verschiedener ihre Grundeigenschaften sind, so ist es die nothwendige Folge, dass sich ein Körper nicht einfach mit sich selbst verbinden kann, sondern nur mit einer Portion, die durch Verbindung mit einem andern ihre Natur verändert hat. Sauerstoff kann sich nicht mit Sauerstoff, aber mit Wasser, Baryt, Kali u. s. w. vereinigen.

Dass die wasserfreien Säuren nicht die Eigenschaften haben, die wir an den Hydraten finden, dass viele davon mit Basen sich nicht direct vereinigen, beweist weiter nichts, als dass die Verbindung zweier Körper andere Eigenschaften hat, als jeder der beiden Körper für sich. NO_5 hat andere Eigenschaften als NO_5HO (oder $NO_4\Theta H$, wenn man es so schreiben will). NO_5KO oder $NO_4\Theta K$ hat andere Eigenschaften als NO_5CaO u. s. w. Dass viele Verbindungen durch Substitution leicht sich darstellen lassen, die direct nicht zu erhalten sind, ist gewiss. In einem Hydrat ist das Wasser leicht substituirbar durch eine Base KO, NaO u. s. w. Wir können Chlor nicht direct mit Kohlenstoff verbinden, aber leicht durch Chlor den Wasserstoff in einer Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff substituiren und so eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Chlor darstellen, die sich direct nicht gewinnen lässt.

LXXIV.

Gasometrische Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.

Von

Lothar Meyer,

Privatdocent in Breslau.

Die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern durch Fällung und Wägung wird unbequem und unsicher, wenn es sich um relativ geringe Mengen derselben handelt. Ich habe daher bei der Analyse der Thermen zu Landeck in der Grafschaft Glatz, die ich im Auftrage der dortigen Badedirection ausführte, ein Verfahren angewandt, bei welchem die Kohlensäure in Gasform gemessen wurde. Dasselbe ersetzte mir zugleich die Bunsen'sche Methode zur Gewinnung der vom Wasser absorbirten Gase.

Prof. Ludwig in Wien hat auf das Princip der Torricelli'schen Leere die Construction eines Apparates gegründet, durch welchen sich die Gase aus thierischen Flüssigkeiten vollständig und sicher gewinnen lassen.*) Eine Modification dieses Apparates, die ich für das Laboratorium des hiesigen physiologischen Instituts habe anfertigen lassen, ist von Dr. Nawrocki beschrieben und abgebildet worden.**) Das Spiel dieses Apparates besteht in folgendem:

Aus einem etwa 700 C.C. fassenden Glasgefässe fliesst durch ein langes Rohr Quecksilber aus, wodurch im Gefässe ein Vacuum entsteht, mit dem alsdann die zu evacuirende Flüssigkeit in Verbindung gesetzt wird. Die ausgetretenen Gase werden durch wieder einfliessendes Quecksilber aus dem als Vacuum dienenden Gefässe in die Sammelröhre hinübergetrieben. Dieses abwechselnde Evacuiren und

*) Setschenow, Wiener Sitz.-Ber. XXXVI, p. 293; Schöffer ib. Bd. XLI, p. 589.

**) Heidenhain, Studien des physiol. Institutes zu Breslau. H. II. [illegible] 1863. p. 144 und Fresenius, Zeitschr. II, 120.

Comprimiren wird so oft wiederholt, als die Flüssigkeit noch Gase abgiebt.

Diesen Apparat habe ich angewandt und sehr zweckmässig befunden zur Bestimmung der Quellengase. Man umgeht durch Benutzung desselben das Auskochen des Wassers an der Quelle selbst, und ebenso, da man in derselben Portion Wasser mit den freien Gasen auch die gebundene Kohlensäure bestimmt, die ebenfalls an der Quelle vorzunehmende Fällung derselben. Die Einrichtung des Apparates erlaubt ausserdem, die Vollständigkeit des Vacuums zu prüfen, bevor man mit demselben das Wasser in offene Verbindung bringt.

Zum Auffangen des Wassers benutzte ich gewöhnliche runde Vorlagekolben von etwa 1 Liter Inhalt, mit zu 1 Centim. Weite ausgezogenem Halse, wie sie zur Bunsenschen Auskochung dienen. Da aber dieselben mit dem Wasser ins Laboratorium transportirt werden müssen, ist auf sicheren Verschluss besondere Sorgfalt zu verwenden. Man erlangt denselben durch Kautschukschläuche von mindestens 5 Mm. Wandstärke, welche durch Natron oder Schwefelammonium von Schwefel gereinigt und dann auf dem Wasserbade mit Fett imprägnirt worden sind. Das oberflächlich anhängende Fett wäscht man mit Alkohol ab, spült diesen mit Wasser fort und trocknet die Schläuche. Bevor man den Schlauch über den Kolbenhals schiebt, bestreicht man diesen mit einer heiss zusammengeschmolzenen Mischung von Fett und rohem Kautschuk und umwickelt hernach den Schlauch mit feinem weichen Eisendraht. Nachdem der Kolben in die Quelle eingesenkt und eine hinreichende Wassermenge hindurch gesogen, wird der Schlauch unter Wasser mit einer Klemme verschlossen, in sein offenes Ende ein ebenfalls mit kautschukhaltigem Fett bestrichener dicker Glasstab eingeschoben und dieser gleichfalls mit Draht fest umwickelt. In dieser Art kann man das Wasser Tage und selbst Wochen lang aufbewahren, ohne einen Verlust an Gas zu erleiden.

Um die Gase zu gewinnen, ersetzt man den in den *Kautschukschlauch* eingeschobenen Glasstab durch eine etwa

10 Centim. lange Kugelröhre von 25—30 C.C. Inhalt, welche mit ihrem andern Ende an den dazu bestimmten Fortsatz des als Vacuum dienenden Gefässes durch eine zweite dickwandige Kautschukröhre befestigt wird. Die Kugelröhre dient zur Aufnahme eines Theiles des durch Erwärmung ausgedehnten Wassers so wie der später zur Austreibung der Kohlensäure zuzusetzenden Säure.

Nachdem im Apparat das Vacuum erzeugt und auf seine Vollständigkeit geprüft worden, löst man die Klemme, worauf sich sofort ein grosser Theil der absorbirten Gase rasch und lebhaft entwickelt. Nachdem die Entwickelung gering geworden, lässt man das Wasser in den Kolben zurückfliessen, sperrt denselben ab, comprimirt die so vom Wasser getrennten Gase und treibt sie in die Sammelröhre. Dieselbe Operation wiederholt man, indem man den Kolben auf dem Wasserbade mehr und mehr erwärmt. Werden keine Gase mehr gewonnen, so entfernt man die Sammelröhre und treibt mittelst des äusseren Luftdruckes in der a. a. O. angegebenen Weise luftfreie Weinsäurelösung in das Vacuum, worauf die gebundene Kohlensäure durch neues Evacuiren gewonnen wird.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu zeigen, gebe ich hier die Resultate, welche ich bei der Analyse der Landecker Quellen erhielt. Zwischen der ersten und zweiten Auskockung jeder der Quellen liess ich absichtlich einige Wochen verstreichen. Trotz der so langen Aufbewahrung des Wassers wurden sehr wenig von einander abweichende Zahlen erhalten. Demnach dürfte die oben ausgesprochene Behauptung gerechtfertigt erscheinen, dass der angegebene Verschluss seinen Zweck erfülle.

Nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Die Volumina der Gase sind in C.C. gemessen bei 0^0 und 0,760 Mm. angegeben.

Name der Quelle.	angewandt Wasser.	durch Evacuiren Stickst.	Kohlen-säure.	d. Säure Kohlen-säure.	gesammte Kohlen-säure.
	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
Georgenquelle	1062	19,86	0,39	18,59	18,98
„	877	16,67	0,76	15,53	16,29
Marienquelle	1095	18,86	0,31	19,12	19,43
„	979	17,82	0,44	16,96	17,40
Wiesenquelle	870	17,07	0,25	15,28	15,53
Mariannenquelle	690	—*)	0,18	13,13	13,31
„	891	17,03	0,98	16,09	17,07
Auf 1 Liter Wasser berechnet, ergiebt sich:					
Georgenquelle		18,69	0,37	17,50	17,87
„		19,01	0,87	17,72	18,59
Marienquelle		17,22	0,28	17,46	17,74
„		18,66	0,45	17,02	17,47
Wiesenquelle		19,61	0,29	17,56	17,85
Mariannenquelle		—*)	0,26	19,04	19,30
„		19,34	1,11	18,06	19,17

Es ist auf den ersten Blick auffallend, dass die durch Evacuiren allein, ohne Säurezusatz gewonnene Kohlensäure nicht unerheblich grösseren Schwankungen unterliegt als die Gesammtmenge der Kohlensäure. Diess tritt namentlich in den für die Mariannenquelle erhaltenen Zahlen hervor. Der Grund liegt darin, dass die ohne Säure erhaltene Menge nicht eigentlich absorbirt, sondern ebenfalls gebunden, als Bicarbonat, in dem untersuchten Wasser enthalten ist, das Bicarbonat aber je nach dem Grade des Erhitzens und der Dauer des Evacuirens etwas verschiedene Quantitäten der Säure abgiebt. In der That enthält das Landecker Wasser keine freie Kohlensäure. Das frei aufsteigende Gas der Quellen ist, nach meinen wie nach älteren, mir privatim mitgetheilten Analysen von Prof. Landolt, reines Stickgas. Wäre absorbirte Kohlensäure vorhanden, so würde das frei aufsteigende Gas ebenfalls einen, wenn auch geringen Kohlensäuregehalt zeigen. Ausserdem ergab die Analyse der fixen Bestandtheile, dass das nicht an Chlor oder Schwefel-

*) Von dem evacuirten Gase ging ein geringer Theil verloren, statt in die Sammelröhre einzutreten; es wurden daher nur 12,16 C.C. (auf 1 Liter also 17,63 C.C.) Stickstoff erhalten. Auf die relativ geringe Menge Kohlensäure hat dieser Verlust keinen bemerkbaren *Einfluss.*

säure gebundene Natron der Quellen fast doppelt so viel beträgt, als die vorhandene Kohlensäure zu Bicarbonat binden würde. Das Wasser enthält neben kohlensaurem auch kieselsaures Natron und freie Kieselsäure.

Für die Anwendung des Evacuationsapparates schien es mir von Wichtigkeit, das Verhalten einer reinen Lösung von Bicarbonat in demselben zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden 0,7875 Grm. chemisch reinen schwach geglühten kohlensauren Natrons zu 100 C.C. gelöst, mit Kohlensäure gesättigt, von dieser Lösung 10 C.C. in einen der oben erwähnten 870 C.C. fassenden Kolben gebracht und dieser mit lufthaltigem destillirten Wasser gefüllt. Aus dieser Mischung wurden durch Evacuiren allein 13,53 C.C. Luft und 14,46 C.C. Kohlensäure, und nach Säurezusatz noch 30,4 C.C. Kohlensäure erhalten. Das angewandte Salz enthielt als einfaches Carbonat 16,61 C.C., als saures Salz 33,22 C.C. Kohlensäure. Durch das Evacuiren, das durch Erhitzen unterstützt und so lange fortgesetzt wurde, als noch irgend bemerkbare Gasmengen gewonnen wurden, hatte also das Bicarbonat kaum den zehnten Theil seiner Kohlensäure verloren. Eine so verdünnte Lösung dieses Salzes wird also auch durch die angewandte ausserordentlich kräftig wirkende Evacuationsvorrichtung nur schwierig zerlegt. In dem noch weniger des Salzes enthaltenden Mineralwasser war die Abgabe von Kohlensäure noch geringer.

Die concentrirte Lösung giebt bekanntlich im Vacuum so wie beim Kochen allmählich so viel Kohlensäure ab, dass zuletzt einfach kohlensaures Salz bleibt.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens dürfte darin ihren Grund haben, dass zur Bildung des an Säure ärmeren Salzes das Zusammentreffen von zwei Molekülen des Bicarbonats erforderlich ist:

$$NaH\overline{C}O_3 + NaH\overline{C}O_3 = Na_2\overline{C}O_3 + H_2O + \overline{C}O_2,$$

und dass dieses Zusammentreffen in der verdünnteren Lösung nothwendig viel seltener ist, als in der concentrirteren. —

Enthält das zu untersuchende Mineralwasser, wie das *Landecker*, freien und gebundenen Schwefelwasserstoff, so

wird dieser zwar auch abgeschieden, lässt sich indessen auf diesem Wege nicht quantitativ bestimmen, da immer ein Theil desselben während der Operation vom Quecksilber zerstört wird.

LXXV.

Notizen.

1) Alunit vom Mont Dore (Puy-de-Dôme).

Nach J. Gautier-Lacroze (Compt. rend. t. LVII, p. 362) findet sich im Thale von Dogne am Pic de Sancy sehr reichlich Alunit in einem Gange von ungefähr 100 Meter Höhe und 50—60 Meter Breite und wird seit 5 Jahren mit Erfolg dort gewonnen.

Die Decke des Ganges besteht aus einem löchrigen fast vollständig verkieselten Alunit, der mit Ferrocyankalium sich nicht blau färbt und sehr reich an eingeschlossenem Schwefel ist, während unter dem Gange sich Thon findet, in dem zuweilen Glimmer eingesprengt ist, und der im ungeglühten Zustande mit Schwefelsäure behandelt schwefelsaure Thonerde giebt.

Der Alunit hat fast Quarzhärte, ist graulich-weiss und wird an der Luft anfangs bläulichgrün, dann rostfarben. Bruch flachmuschlig. Er ist durchsäet mit kleinen Schwefelkugeln (1 Kilogrm. gepulverter Alunit gab an Schwefelkohlenstoff 73,30 Grm. Schwefel ab). Man findet auch Gänge, welche in ziemlicher Menge kleine Schwefeleisenkrystalle enthalten, solche sind aber dann frei von Schwefel. Die Dichte des Alunits ist 2,481. Mit Ferrocyankalium betropft wird er augenblicklich schön blau und der wässrige Auszug giebt mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag. Beim Trocknen verliert das Mineral 10—12 p.C. Wasser, die es bei längerem Liegen an der Luft wieder aufnimmt. Die chemische Zusammensetzung ist nicht ganz constant, am gewöhnlichsten wurden folgende Zahlen gefunden:

Wasser	10,00
Schwefel	7,33
Kali	5,69
Schwefelsäure	25,55
Eisenoxyd	1,93
Thonerde	23,53
Kieselhalt. Rückstand	24,66
Verlust	1,31
	100,00

2) Aluminium und Aluminiumbronze.

Verschiedene Proben von französischem Aluminium von der Londoner Ausstellung, in Gussbarren, sind von Dr. Kraut und Dr. Sauerwein (Dingl. polyt. Journ. CLXXII, 49) im Laboratorio der polyt. Schule in Hannover analysirt worden. Sie gaben:

	Kraut.		Sauerwein.
Aluminium	—	—	97,20
Eisen	1,67	2,22	2,40
Silicium	0,04	0,12	0,25
Blei	—	—	Spur

In einem anderen früher bezogenen Aluminium unbekannten Ursprungs hatte sich 0,86—0,95 Eisen, dagegen an 5 p.C. Silicium gefunden.

Aluminiumbronze (Morin's Ausstellung, das Kilogrm. 18 Fr.) wurde von Sauerwein analysirt; sie gab:

90,1 Kupfer
9,6 Aluminium
0,4 Eisen
Spuren von Blei.

3) Ueber das Menthol.

Seinen früheren Mittheilungen über die Aether des Menthols (s. dies. Journ. LXXXV, p. 311 u. LXXXIX, p. 162) lässt Oppenheim (Compt. rend. t. LVII, p. 360) nunmehr Einiges über das Jodür und Bromür des Menthyls, sowie über mehrere Derivate dieser Körper folgen.

Das *Menthyljodür*, $C_{10}H_{19}J$, erhält man durch Zerreiben von 3 Aeq. Menthol mit 2 Aeq. Jodphosphor und 2 Aeq.

Jod. Die Masse wird flüssig, man wäscht sie mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und schüttelt sie mit Quecksilber zur Entfernung des Jodüberschusses. Das Menthyljodür ist eine schwere, schwach gelbliche Flüssigkeit. Alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium giebt mit diesem Aether nicht, wie man vermuthen könnte, ein Homolog des Knoblauchöls, sondern liefert freies Menthen, $C_{10}H_{18}$, und Schwefelwasserstoff, ebenso giebt alkoholisches Ammoniak, dessen Einwirkung schon in der Kälte beginnt und unter 100° beendigt ist, damit Menthen.

Das *Menthylbromür*, $C_{10}H_{19}Br$, entsteht bei Einwirkung von 2 Aeq. Phosphorbromür auf 3 Aeq. Menthol. Es bildet eine fast farblose Flüssigkeit, welche sich beim Kochen wie das Jodür zersetzt und sich diesen in den meisten Reactionen anschliesst. Brom giebt damit mehrere Substitutionsproducte, wovon die ersten flüssig sind. Es entstehen aber, gerade wie sich beim Vermischen der Lösungen verschiedener Salze immer das weniger lösliche bildet, immer feste Bromüre bei Zusatz von überschüssigem Brom zu Brommenthyl, und zwar scheiden sich diese in Form eines weissen Pulvers ab, das sich vermehrt in dem Maasse als man Brom zusetzt. Dieses weisse Pulver, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, sehr löslich in Schwefelkohlenstoff, besteht wenigstens aus zwei verschiedenen Körpern. Bei Behandlung mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Schwefelkohlenstoff erhält man beim Verdampfen der filtrirten Lösung kleine harte glänzende Prismen von der Formel $C_{10}H_{14}Br_6$.

Das Menthylchlorür giebt mit Brom behandelt eine ähnliche Verbindung, das fünffach-gebromte Menthylchlorür, $C_{10}H_{14}Br_5Cl$; es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kleinen weissen warzenförmig gruppirten Krystallen, die moschusähnlich riechen. Einzelne Krystalle zeigen rhombische Flächen mit starkem Glanze.

Das Menthylchlorür ist sehr beständig. Es wird von Schwefelsilber und Schwefelcyankalium nicht angegriffen, und die Wirkung, welche Schwefelkalium und Ammoniak auf dasselbe ausüben, kann auch durch Erhitzen der Lösungen bis 140° während 30 Stunden nicht zu Ende ge-

führt werden; das dabei entstehende Menthen enthält immer noch Chlorür. Menthen entsteht auch bei Einwirkung von Zinkäthyl oder von Natronmenthylat auf das Chlorür:

$$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NaO} + \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_{18}.$$

Natrium greift das Menthylchlorür langsam an, indem es sich mit einer violetten Schicht bedeckt. Erhitzt man sie zusammen auf 150° während 48 Stunden, so entsteht eine Flüssigkeit, deren Analyse gut mit der Formel des Menthyls übereinstimmt, welche aber im gasförmigen Zustande nur die Hälfte der berechneten Dichtigkeit hat und nur einige Grad höher siedet als Menthen.

Da die Radicale der aromatischen Alkohole nach Cannizzaro und Rossi feste und krystallisirte Körper sind, deren Dichte mit dem allgemeinen Gesetz übereinstimmt, so muss man die erwähnte Reaction durch folgende Formel ausdrücken:

$$2(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}) + 2\text{Na} = 2.\text{NaCl} + \text{C}_{10}\text{H}_{18} + \text{C}_{10}\text{H}_{20}.$$

Diese zwei Kohlenwasserstoffe, das *Menthen* und das *Menthylhydrür* haben zu nahe liegende Siedepunkte, als dass sie durch Destillation getrennt werden könnten, und da man auch keine directen Verbindungen des Menthens mit Brom kennt, so bleiben nur die Dampfdichte und der Siedepunkt als Beweis für die Entstehung beider Kohlenwasserstoffe.

Bei Behandlung des Menthols mit oxydirenden Mitteln, wie Manganüberoxyd oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, Brom und Wasser oder Salpetersäure entstehen harzige bromirte und nitrirte Producte.

Wenn man diese sämmtlichen Reactionen betrachtet, sowie die Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit ins Auge fasst, das Aldehyd und die Säuren, welche dem Menthol entsprechen, zu erhalten, und besonders das Freiwerden von Menthen durch so viele verschiedene Reactionen, so ist man überrascht von der Aehnlichkeit, welche dieser Körper mit dem von Würtz in der Reihe der gewöhnlichen Alkohole entdeckten Pseudo-Alkohol hat. Man ist jedenfalls, so lange bis nicht die Existenz eines Parallelismus in der Reihe des *Allyl*alkohols nachgewiesen ist, nicht berechtigt, das Menthol als ein Hydrat zu betrachten. Es ist auch wahrscheinlich,

dass die grosse Zahl von Kohlenstoffatomen in diesem Körper die Analogie mit den wahren Alkoholen verdeckt.

Während das Menthol und noch viel mehr sein Essigsäure- und Buttersäureäther auf das polarisirte Licht Einwirkung zeigen, thun diess Menthylchlorür, Menthylbromür und das bromirte Derivat dieses Aethers nicht. Diese Ausnahmen sind um so auffallender, als das aus Menthyljodür durch Ammoniak oder Schwefelkalium entstehende Menthen sehr merklich nach Rechts dreht und sich dadurch sowohl von dem inactiven Menthen unterscheidet, das sich bei Einwirkung von Chlorzink auf Menthol bildet, als von dem nach Links drehenden Menthol.

---

4) Rufimorinsäure.

In Bezug auf Bolley's Abhandlung (dies. Journ. XCI, 242) bemerkt Prof. Wagner (Dingl. polyt. Journ. CLXXI, 458), dass er seine Abhandlung über diese Säure (d. Journ. LII, 468) mit den Worten geschlossen habe: „Später anzustellende vergleichende Versuche mit der aus der Cochenille und dem Kermes dargestellten Carminsäure werden zeigen, ob beide Säuren in der That identisch sind."

Die veränderte Richtung meiner Studien in den nächsten Jahren, so äussert sich der Verf. weiter, gestattete mir nicht, die chemische Untersuchung wieder aufzunehmen; praktische Versuche von mir und Technikern aus dem Gebiete der Färberei lehrten dagegen, dass die Rufimorinsäure, welche mit Leichtigkeit in grosser Menge dargestellt werden kann, auf animalisirtem Baumwollenzeuge Farben hervorbringe, die den Krappfarben ähnlich sind; doch stehen sie letzteren nach. Im Jahre 1859 erlaubte es mir meine Zeit, mich von Neuem dem Studium der Rufimorinsäure hinzugeben. Ich fand hierbei sehr bald, dass die meisten Eigenschaften der neuen Säure mit denen der Carminsäure nicht übereinstimmten, dass dagegen die Aehnlichkeit mit der von Robiquet entdeckten Rufigallussäure so hervortrat, dass ich meine Untersuchung zunächst auf letztere ausdehnte. Die Ergebnisse meiner Arbeit sind in den Ver-

handlungen der Würzburger physikalisch-medicinischen Gesellschaft (1859 Bd. X, p. 86) veröffentlicht. Bei der Untersuchung der bei 110° getrockneten Rufimorinsäure erhielt ich Zahlen für den Kohlenstoff und Wasserstoff, welche mich auf folgende procentische Zusammensetzung führten:

Kohlenstoff	54,8
Wasserstoff	4,0
Sauerstoff	41.2
	100,0

Diese Zahlen würden der Formel $C_{16}H_7O_9$ oder $C_{16}H_6O_8$, HO entsprechen. Durch Trocknen bei einer Temperatur über 110° wird das Wasseratom vielleicht entfernt werden können, wodurch man die Formel $C_{16}H_6O_8$ erhielte. Die Rufimorinsäure und die Rufigallussäure würden in diesem Falle einer homologen Reihe angehören:

Rufimorinsäure, $C_{16}H_6O_8$.
Rufigallussäure, $C_{14}H_4O_8$.

Lässt man dagegen die Formel $C_{14}H_7O_8$ für die bei 100° getrocknete Rufimorinsäure gelten, so würde sich die Rufigallussäure atomistisch von der Rufimorinsäure dadurch unterscheiden, dass erstere 3 Atome Wasserstoff weniger enthält.

Die Zersetzungsproducte beider Säuren machen es höchst wahrscheinlich, dass hierbei Körper der Chinonreihe sich bilden.

Als ich daran gehen wollte, die beiden rothen Säuren in Hinsicht auf Färberei und Zeugdruck einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, wozu mir bereits die Mitwirkung einer Kattundruckerei zugesichert war, betraten die rothen und violetten Theerfarbstoffe die industrielle Arena, um in dem kurzen Zeitraum von 3 Jahren eine Umwälzung in der Färberei hervorzurufen, die ihres Gleichen in der Geschichte der Technologie nicht hat. Unter solchen Auspicien zog ich es vor, auf eine weitere Untersuchung der Rufimorinsäure zu verzichten.

Ich stimme mithin vollständig mit Bolley überein, dass die Rufimorinsäure und Carminsäure verschiedene Substanzen sind. Zu dem gleichen Resultate ist übrigens vor Jahren schon Dr. Hugo Müller in London gelangt, wie

mir derselbe bei Gelegenheit der internationalen Ausstellung im Sommer 1862 mittheilte. Würzburg, im März 1864.

5) Ueber das Vorkommen von Capronsäure in den Blüthen von Satyrium hircinum.

Chautard (Compt. rend. t. LVIII, p. 639) erhielt bei Destillation von 25—30 Kilogrm. des stark bockähnlich riechenden *Satyrium hircinum* ein saures Destillat, das nach Sättigung mit Kali und Zersetzen des Kalisalzes mit Schwefelsäure Buttersäure, Baldriansäure und Capronsäure lieferte. Letztere Säure ist in überwiegender Menge vorhanden und wurde durch Analyse des Silbersalzes nachgewiesen.

Bei Behandlung des Barytsalzes mit Alkohol, in welchem sich der capronsaure Baryt nicht löst, erhielt der Verf. eine kleine Menge eines Salzes, welches caprylsaurer Baryt zu sein schien, oder in welchem diese Verbindung doch wenigstens vorwiegt.

Der Verf. destillirte auch die sehr stark nach Wanzen riechende Blüthe von *Orchis coriophora* (Lin.) und erhielt gleichfalls ein saures Destillat, konnte aber wegen unzureichender Ausbeute die darin vorhandenen Säuren nicht nachweisen.

6) Wolframsaure Salze und Aequivalent des Wolframs.

J. Persoz (Compt. rend. t. LVII, p. 766) giebt folgende Resultate seiner Untersuchungen:

1) Das Wolfram gehört nach der Constitution und den Eigenschaften seiner Verbindungen zur Gruppe der zweiatomigen Radicale wie Arsenik, Antimon und Phosphor.

2) Sein Aequivalent (O = 100) ist $\ddot{W} = 1916$.

3) Es bildet zwei Oxyde:

Wolframoxyd, $\ddot{W}O_3$,

Wolframsäure, $\ddot{W}O_5$.

4) Beide Oxyde bilden durch ihre Vereinigung ein drittes Oxyd: $\ddot{W}O_3 + \ddot{W}O_5 = 2.\ddot{W}O_4$.

5) *Die Wolframsäure* ist mehrbasisch, ihre einfachen

und ihre Doppelsalze werden durch die allgemeinen Formeln repräsentirt:

$\ddot{W}O_5, MO, HO + n$ Aq. und $\ddot{W}O_5, MO, MO + n$ Aq.

6) Die Wolframsäure kann ähnlich wie die ihr verwandte Phosphorsäure und Antimonsäure durch die Wärme physikalisch verändert werden, so dass ihre Sättigungscapacität auf die Hälfte verringert ist. Man kann sagen, dass die Hitze unter bestimmten Bedingungen eine neue Säure, die Metawolframsäure erzeugt. Die Formel dieser Säure ist $(\ddot{W}O_5)_2$ oder $\ddot{W}_2O_{10}$.

7) Die einfachen metawolframsauren Salze haben die Formel $(\ddot{W}O_5)_2MO, HO + Aq.$ Sie bilden leicht Doppelsalze, indem sie sich entweder unter einander verbinden, $\left.\begin{matrix}(\ddot{W}O_5)_2MO, HO\\(\ddot{W}O_5)MO, MO\end{matrix}\right\} + Aq.$ oder mit einfachen wolframsauren Salzen: $\left.\begin{matrix}(\ddot{W}O_5)_2MO, HO\\\ddot{W}O_5, MO, HO\end{matrix}\right\} + Aq.$

8) Schwefel, Chlor, Brom verbinden sich mit Wolfram zu Verbindungen, welche den Oxyden und Säuren entsprechen.

9) Das Wolfram bildet eben so wenig ein Oxychlorür als der Phosphor. Die Verbindungen, welche man mit diesem Namen bezeichnet, sind Verbindungen in bestimmten aber veränderlichen Verhältnissen von *wasserfreier* Säure mit dem entsprechenden *Chlorid.*

---

7) Den Verkauf von Nauheimer Mutterlaugensalz betreffend.

Nach einer weiteren höheren Verfügung ist der seitherige Preis des bei der Winterkälte aus der Nauheimer Mutterlauge sich abscheidenden Mutterlaugensalzes aufgehoben und bestimmt worden, dass künftig 1 Centner dieses Salzes auf der Saline 2 Thaler ohne Verpackung und mit Verpackung in Fässern zu 100 Pfund 2 Thaler 15 Sgr. kosten soll.

Nauheim, den 20. April 1864.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.